

# PRODUCTION OF THIN FILM, OPTICALLY ANISOTROPIC SHEET AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

**Patent number:** JP8027284  
**Publication date:** 1996-01-30  
**Inventor:** KAWADA KEN; others: 03  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
 - international: C08J5/18; C09K19/32; G02B5/30; G02F1/1335; G02F1/1337; H01L49/02  
 - european:  
**Application number:** JP19950135762 19950510  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP8027284

**PURPOSE:** To obtain a thin film capable of providing an optically anisotropic sheet excellent in thermal durability and in monodomain property, and a phase difference film enabling the remarkable improvement in the angle of visibility used for liquid crystal elements by adding light or heat energy to a thin film containing a specific disk-like compound formed on a support.

**CONSTITUTION:** A light or heat energy is added to (C) a thin film containing (B) at least one kind of disk-like compound having a substituent capable of polymerizing by the addition of light or heat energy and formed on (A) a support to obtain the objective thin film. A thin film having an optically anisotropic molecular configuration or a thin film forming a discotic nematic liquid crystal phase is preferably used as the component C, and a compound of the formula [D is an n-valent functional group at the center of the molecule and radially having substituents of R and substituents of (P-L) in a total number of (n); kXP groups are isocyanate groups, etc.; (n-k)R groups are functional group not contributing to the polymerization composition; L is a bonding group connecting L to P and D, etc.], is preferably used as the component B.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2692035号

(45) 発行日 平成9年(1997)12月17日

(24) 登録日 平成9年(1997)9月5日

| (51) Int.Cl. <sup>a</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| G 0 2 B 5/30              |       |        | G 0 2 B 5/30   |        |
| C 0 8 J 5/18              |       |        | C 0 8 J 5/18   |        |
| C 0 9 K 19/32             |       |        | C 0 9 K 19/32  |        |
| G 0 2 F 1/1335            | 5 1 0 |        | G 0 2 F 1/1335 | 5 1 0  |

請求項の数4 (全 40 頁)

|              |                 |           |  |
|--------------|-----------------|-----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平7-135762     | (73) 特許権者 | 000005201<br>富士写真フイルム株式会社<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (22) 出願日     | 平成7年(1995)5月10日 | (72) 発明者  | 河田 憲<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内        |
| (65) 公開番号    | 特開平8-27284      | (72) 発明者  | 根来 雅之<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内       |
| (43) 公開日     | 平成8年(1996)1月30日 | (72) 発明者  | 西川 秀幸<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内       |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平6-100077     | (74) 代理人  | 弁理士 柳川 泰男                                    |
| (32) 優先日     | 平6(1994)5月13日   |           |  |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)        |           |  |
| 早期審査対象出願     |                 | 審査官       | 山村 浩   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に配向膜を有する支持体の該配向膜上に、光または熱エネルギーを加えることにより重合し得る置換基を有する円盤状化合物を少なくとも1種含む塗布液を塗布、乾燥した後、該塗布された薄膜を加熱して光学的異方性の分子配向を有する薄膜とし、次いで光または熱エネルギーを加えることにより重合させて光学的異方性の薄膜を形成することからなる薄膜の製造方法。

【請求項2】 該光学的異方性の分子配向がディスコティックネマティック液晶層である請求項1に記載の薄膜の製造方法。

【請求項3】 該円盤状化合物が、下記一般式(1)で表わされ、反応性官能基Pをその放射状側鎖の末端に有する化合物である請求項1に記載の薄膜の製造方法。

一般式(1)

【化1】  $R_{n-k}-D-(L-P)_k$ 

式中、Dは分子の中心にあり、合計n個の置換基R及び置換基-(L-P)を放射状に配するn官能の基を表わす。k個のPは各々独立に、イソシアナート基、チオシアナート基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、メルカプト基、ホルミル基、アシル基、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホリル基、ハロカルボニル基、ハロスルホニル基、ハロホスホリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロトニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、アセチレン基、プロパギル基又はアレニル基を表わし、(n-k)個のRは各々独立に重合組成物の形成に寄与しない官能基を表わし、Lは各々独立に、PとDを連結する基もしくは化学結合を表わし、nは3~8の整数を表わし、そしてkは1~nの

3

4

整数を表す。

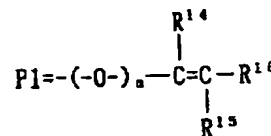
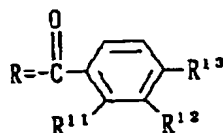
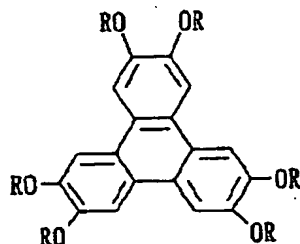
【請求項4】 該円盤状化合物が、下記の一般式

(2)、一般式(3)または一般式(4)で表わされる\*

\*請求項1に記載の薄膜の製造方法。

一般式(2)

【化2】

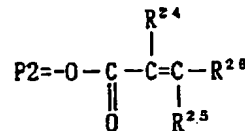
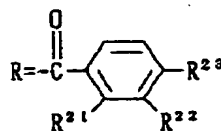
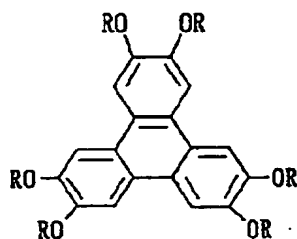


式中、トリフェニレン環に結合する6つのベンゾイルオキシ基は互いに同じでも異なってもよいが、その内の少なくとも一個は置換基P1を有する。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は各々独立に水素原子またはメチル基を表わし、6個のR<sup>13</sup>は各々独立にアルコキシ基を表わし、その内の少なくとも一個は上記置換基P1を含むアルコキシ基※

※を表わし、置換基P1のR<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>は各々独立に水素原子またはアルキル基を表わし、そしてnは0または1を表わす。

一般式(3)

【化3】

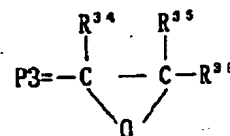
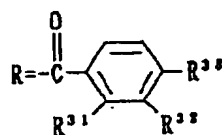
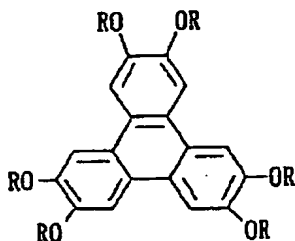


式中、トリフェニレン環に結合する6つのベンゾイルオキシ基は互いに同じでも異なってもよいが、その内の少なくとも一個は置換基P2を有する。R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>は各々独立に水素原子またはメチル基を表わし、6個のR<sup>23</sup>は各々独立にアルコキシ基を表わし、その内★

★の少なくとも一個は上記置換基P2を含むアルコキシ基を表わし、そして置換基P2のR<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>は各々独立に水素原子またはアルキル基を表わす。

一般式(4)

【化4】



式中、トリフェニレン環に結合する6つのベンゾイルオキシ基は互いに同じでも異なってもよいが、その内の少なくとも一個は置換基P3を有する。R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>は各々独立に水素原子またはメチル基を表わし、6個のR<sup>33</sup>は各々独立にアルコキシ基を表わし、その内の少なくとも一個は上記置換基P3を含むアルコキシ基を表わし、そして置換基P3のR<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>は各々独立に水素原子またはアルキル基を表わす。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示装置、特にTN（ねじれネマティック）型液晶表示装置に有用な薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、有機化合物分子を規則的に配向させる方法として、まずはX線結晶構造解析に用いられる単結晶の作成が挙げられる。また、一般的には界面活性剤のように親水部と疎水部を分子の両端に有する化合物

5

を水面に単分子層として展開したラングミュアー・プロジェット膜をすくいって適当な支持体上に担持する方法、また構造的には似通っているが生体膜の模倣としての二分子膜の利用、さらに液晶表示素子の原理として利用されているもので適当な棒状分子を上下二枚の配向膜間隙に挟んで一方・一定角度に自発的にあるいは磁界・電界を印加させて強制的に配向させる方法、また、蒸着した金薄膜の表面にアルカンチオールを並べる方法、写真用の分光増感に用いられる色素の会合する性質を利用して並べる方法など、様々な方法が挙げられる。

【0003】また、逆に配向秩序をもたせないいわゆるガラスあるいはアモルフォス状態を達成する方法も検討されている。それは、従来の化学が主に検討の対象としてきた単分子の性質とは異なる物理的・化学的・電気的・光学的に興味深い性質が分子の集合構造によって発現することに多くの関心が寄せられているからである。

【0004】しかし、先に述べた方法の対象となってきた有機化合物分子の構造はほとんどが棒状分子であった。本発明が対象とする円盤状分子とは、三次元的にこの棒状分子の逆の構造形態であるということができる。円盤状分子は、ある原子あるいは分子をその中心核として数本の側鎖が放射状に伸びた構造、あるいはクラウンエーテルのような大環状構造、また脂肪族炭素骨格からなるコレステロールや芳香族炭素骨格からなるビレン、ナフタセンやコロネンなどの平板状構造などに分類できるが、平面構造ゆえ $\pi$ - $\pi$ 相互作用、アルキル鎖の疎水性相互作用、数箇所での水素結合など、種々の分子間力が二次元的に作用するため、集合状態による性質は一層多岐にわたって興味深い性質を示す。

【0005】その代表的性質の一つとして、円盤状分子の上記分子間力に由来する液晶的性質が挙げられる。これらは総称してディスコティック液晶化合物と呼ばれるが、例えばベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体、シクロヘキサン誘導体、アザクラウン系およびフェニルアセチレン系などのマクロサイクルが挙げられ、一般的にこれらを分子の中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等比較的合成が容易な基がその側鎖として放射状に置換された構造のものが液晶状態を形成するものとして報告されているが、その熱的挙動や液晶相の熱的安定性に関する知見は極めて少ない。

【0006】しかし、その興味深い集合状態の性質も、デバイス化してその機能を用いる場合、その耐久性の点で集合状態の安定性が大きな課題となる。以下に述べる光学異方性シートは、本発明の技術を応用した典型的例であり、上記の円盤状分子の構造的特徴を、すなわち単分子・集合状態の両方に起因する空間的電子状態に由来する特徴的光学機能を光学変調素子として活かした例であり、また、集合状態での固定化の重要性を示す例である。

6

【0007】日本語ワードプロセッサやデスクトップパソコン等のOA機器の表示装置の主流であるCRTは、薄型軽量、低消費電力という大きな利点をもった液晶表示素子に変換されてきている。現在普及している液晶表示素子（以下LCDと称す）の多くは、ねじれネマティック液晶を用いている。このような液晶を用いた表示方法としては、複屈折モードと旋光モードとの2つの方式に大別できる。

【0008】複屈折モードを用いたLCDは、液晶分子配列のねじれ角が $90^\circ$ 以上ねじれたもので、急峻な電気光学特性をもつ為、能動素子（薄膜トランジスタやダイオード）が無くても単純なマトリックス状の電極構造で時分割挙動により大容量の表示が得られる。しかし、応答速度が遅く（数百ミリ秒）、階調表示が困難という欠点を持ち、能動素子を用いた液晶表示素子（TFT-LCDやMIM-LCDなど）の表示性能を越えるまでには到らない。

【0009】TFT-LCDやMIM-LCDには、液晶分子の配列状態が $90^\circ$ ねじれた旋光モードの表示方式（TN型液晶表示素子）が用いられている。この表示方式は、応答速度が速く（数十ミリ秒）、容易に白黒表示が得られ、高い表示コントラストを示すことから他の方式のLCDと比較して最も有力な方式である。しかし、ねじれネマティック液晶を用いているため、表示方式の原理上、見る方向によって表示色や表示コントラストが変化するという視角特性上の問題点があり、CRTの表示性能を越えるまでには到らない。

【0010】特開平4-229828号、特開平4-258923号公報などに見られるように、一對の偏光板とTN型液晶セルの間に、位相差フィルムを配置することによって視野角を拡大しようとする方法が提案されている。上記特許公報で提案された位相差フィルムは、液晶セルに対して、垂直な方向に位相差がほぼゼロのものであり、真正面からはなんら光学的な作用を及ぼさず、傾けたときに位相差が発現し、液晶セルで発現する位相差を補償しようというものである。しかし、これらの方法によってもLCDの視野角はまだ不十分であり、更なる改良が望まれている。特に、車載用や、CRTの代替として考えた場合には、現状の視野角では全く対応できないのが現状である。

【0011】また、特開平4-366808号、特開平4-366809号公報では、光学軸が傾いたカイラルネマティック液晶を含む液晶セルを位相差フィルムとして用いて視野角を改良しているが、2層液晶方式となりコストが高く、非常に重いものになっている。さらに特開平5-80323号公報に、液晶セルに対して、光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が提案されているが、一軸性のポリカーボネートを斜めにスライスして用いているため、大面積の位相差フィルムを、低コストで得難いという問題点があった。

【0012】さらに、特願平5-5823号明細書に光異性化物質を用いて光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が記載されている。この方法によれば、広い視野角特性を有し、軽量で、かつ低コストの液晶表示素子可以实现できる。しかし、この方法の欠点として該位相差フィルムの熱・光に対する安定性が十分でないという問題点があった。

【0013】特開平5-215921号公報においては、一対の配向処理された基板に硬化時に液晶性を示す棒状化合物を挟持した形態の複屈折板によりLCDの光学補償をする案が提示されているが、この案では従来から提案されているいわゆるダブルセル型の補償板と何等変わることがなく、大変なコストアップになり、事実上大量生産には向かない。さらに棒状化合物を使用する限りは、後に述べる光学的理由によりその複屈折板ではTN型LCDの全方位の視野角改善は不可能である。

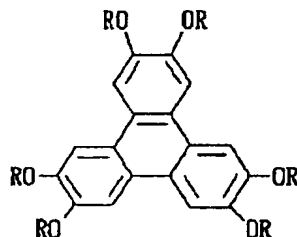
【0014】また、特開平3-9326号、及び特開平3-291601号公報においては、配向膜が設置されたフィルム状基板に高分子液晶を塗布することによりLCD用の光学補償板とする案が記載されているが、この方法では分子を斜めに配向させることは不可能であるため、やはりTN型LCDの全方位の視野角改善は不可能である。

【0015】そこで、本発明者は、特願平5-236539号明細書によりディスコティック液晶化合物を配向膜により配向させると、その薄膜の光軸が斜めに傾斜し、光学補償シートとして有用であることを示した。しかし、最近では、液晶表示素子は、自動車のダッシュボードの計器表示板やカーナビゲーション用液晶テレビとして用いられるようになってきており、益々高い熱的耐久性が要求されている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液晶表示装置、特にTN（ねじれネマティック）型液晶表示装置に有用な熱的耐久性に優れた薄膜の製造方法を提供することにある。

【0017】



【0021】式中、トリフェニレン環に結合する6つのベンゾイルオキシ基は互いに同じでも異なってもよいが、その内の少なくとも一個は置換基P1を有する。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は各々独立に水素原子またはメチル基を表わし、6個の $R^{13}$ は各々独立にアルコキシ基を表わ

\*【課題を解決するための手段】本発明は、表面に配向膜を有する支持体の該配向膜上に、光または熱エネルギーを加えることにより重合し得る置換基を有する円盤状化合物を少なくとも1種含む塗布液を塗布、乾燥した後、該塗布された薄膜を加熱して光学的異方性の分子配向を有する薄膜とし、次いで光または熱エネルギーを加えることにより重合させて光学的異方性の薄膜を形成することからなる薄膜の製造方法にある。上記製造方法の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 光学的異方性の分子配向がディスコティックネマティック液晶層である。

2) 円盤状化合物が、下記一般式(1)で表わされ、反応性官能基Pをその放射状側鎖の末端に有する化合物である。

一般式(1)

【0018】

【化5】

$R_{n-k}-D-(L-P)_k$

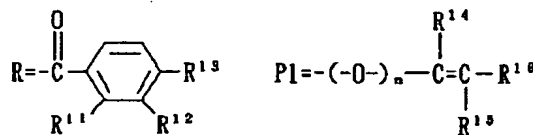
【0019】式中、Dは分子の中心にあり、合計n個の置換基R及び置換基 $-(L-P)-$ を放射状に配するn官能の基を表わす。k個のPは各々独立に、イソシアナート基、チオシアナート基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、メルカプト基、ホルミル基、アシル基、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホリル基、ハロカルボニル基、ハロスルホニル基、ハロホスホリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロトンニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、アセチレン基、プロパギル基又はアレニル基を表わし、(n-k)個のRは各々独立に重合組成物の形成に寄与しない官能基を表わし、Lは各々独立に、PとDを連結する基もしくは化学結合を表わし、nは3~8の整数を表わし、そしてkは1~nの整数を表わす。

3) 円盤状化合物が、下記の一般式(2)、一般式(3)または一般式(4)で表わされる。

一般式(2)

【0020】

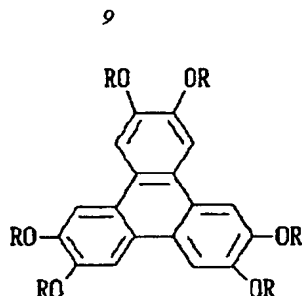
【化6】



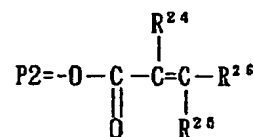
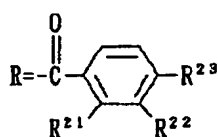
し、その内の少なくとも一個は上記置換基P1を含むアルコキシ基を表わし、置換基P1の $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は各々独立に水素原子またはアルキル基を表わし、そしてnは0または1を表わす。

一般式(3)

【0022】



【化7】



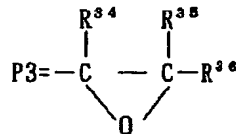
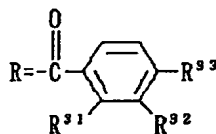
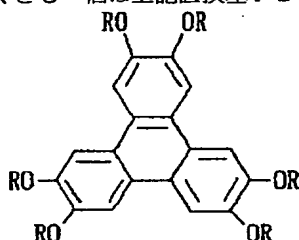
【0023】式中、トリフェニレン環に結合する6つのベンゾイルオキシ基は互いに同じでも異なってもよいが、その内の少なくとも一個は置換基P2を有する。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は各々独立に水素原子またはメチル基を表わし、6個の $R^{23}$ は各々独立にアルコキシ基を表わし、その内の少なくとも一個は上記置換基P2を含むア＊

10＊ルコキシ基を表わし、そして置換基P2の $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ は各々独立に水素原子またはアルキル基を表わす。

一般式(4)

【0024】

【化8】



【0025】式中、トリフェニレン環に結合する6つのベンゾイルオキシ基は互いに同じでも異なってもよいが、その内の少なくとも一個は置換基P3を有する。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ は各々独立に水素原子またはメチル基を表わし、6個の $R^{33}$ は各々独立にアルコキシ基を表わし、その内の少なくとも一個は上記置換基P3を含むアルコキシ基を表わし、そして置換基P3の $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ は各々独立に水素原子またはアルキル基を表わす。

クルが挙げられ、一般的にこれらを分子の中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその側鎖として放射状に置換された構造である。

【0027】この他、日本化学会編 化学総説 第22巻、液晶の化学 135頁(1994年)に記載されている有機金属錯体のディスコティック液晶が挙げられる。これらは、分子の中心に金属原子を配し、その配位子が同一平面上に金属を囲むように位置することによってディスコティック液晶性挙動を示すと考えられる。

【0028】一方、円盤状化合物であるが、非液晶性化合物の例としては、日本化学会第69春季年会講演予稿集II 3A111, 3A112, 3A113, 3A114に記載される $\pi$ 電子共役系分子、1G241, 1G242, 1G243に記載のシクロファン分子などが挙げられる。

【0026】以下に、本発明を詳しく説明する。円盤状化合物は、構造的特徴からの総称であるが、物性的には、自己配向性を有するいわゆるディスコティック液晶性化合物と非液晶性化合物に分類することができる。但し、両方の物性を構造から分類することは困難である。円盤状化合物でかつディスコティック液晶化合物として代表的なものは例えば、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. Liq. Cryst. 71 40巻、111頁(1981年)に記載されている、ベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体や、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1794頁(1985年)、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイ

【0029】本発明者は、これらの円盤状化合物に関して、その液晶化合物の配向状態と光学特性の対応を詳細に研究し、液晶セルの全ての視野角からの表示品位を最適に改善するためには、光学的に一軸配向したディスコティック液晶分子の傾斜角分布を液晶セルの特性に適應するように制御することが必要であることがわかった。

【0030】ディスコティック液晶相は、一般に円板状分子の中心コアが分子間力で柱状に積み重なった柱状相(columnar phase)と、円板状分子が乱雑に凝集したディスコティックネマティック相と、カイラルディスコティックネマティック相に大別できること

が知られている。しかし、W. H. de Jeu著のPhysical properties of liquid crystalline materials (1980 by Gordon and Breach, Science Publishers)に記載されているように、柱状相はしばしば見出されるが、ディスコティックネマティック相は稀にしか見出されていない。

【0031】また、本発明のトリフェニレン系ディスコティック液晶が負の複屈折を有することは、B. Moureyらの研究報告[Mol. Cryst. Liq. Cryst., 84巻, 193頁(1982年)]で明かにされているが、実際にこの性質を光学補償シートとして応用するためには、片面支持体上でその薄膜を構成する分子全体が室温状態で統計的に一方向に並んだ状態を実現することが必要である。一般的に、ディスコティック液晶は従来の棒状分子からなる液晶と同様に、微視的には特定の方向性をもった配向領域(ドメイン)で構成され、巨視的には光学的異方性を示さず光散乱性のいわゆるマルチドメイン相を形成するという性質があるため、多くの場合にその薄膜は光学補償シートに利用できるほどの好ましい光学的特性を示さない。

【0032】この点に関して、種々のディスコティック液晶のうち、ディスコティックネマティック液晶相または一軸性の柱状相を形成する性質を有する液晶としては、トルキセン誘導体、トリフェニレン誘導体及びフェニルアセチレン系マクロサイクルが挙げられるが、なかでもトリフェニレン誘導体は、合成も容易で、光学素子として利用する上で有利なモノドメイン性のディスコティックネマティック相を形成し易い。

【0033】トリフェニレン誘導体とは、一般的には、一般式(2)、一般式(3)や一般式(4)に示す様にベンゼン環の周囲にさらに3つのベンゼン環が放射状に縮合した構造を指し、報告されている液晶化合物の中では、アルコキシ基、アルカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基が、2, 3, 6, 7, 10, 11-位に置換した化合物がほとんどである。そしてこのトリフェニレン誘導体の特徴は、他のディスコティック液晶に比べてモノドメイン性のディスコティックネマティック相を形成しやすいことである。光学的に異方性であるためには、統計的に光軸がある方向に傾いている必要があり、そのためには液晶の一般的性質とも言えるマルチドメインの形成を抑制してモノドメイン性の液晶相の形成が必要である。従って、モノドメイン性のディスコティックネマティック相を形成しやすいトリフェニレン誘導体は、上記の理由で光学異方素子としての可能性が相対的に大きな化合物群であると考えられる。

【0034】特願平5-295501号明細書に開示したように、このディスコティック液晶はポリイミドなど種々の配向膜上に塗布し、液晶化温度以上に加熱するこ

とにより容易に配向し、また、その状態で急冷することにより、その配向状態を維持したまま、ガラス状態で安定に存在する。しかも、その状態での屈折率異方性の測定から、ディスコティック液晶分子が配向膜のラビング方向に一樣に傾斜したように配向していることが推察された。棒状の液晶分子では、液晶セルのような2枚の配向膜間の各界面でチルト角が誘起された状態で一方向に配向させることができるが、ディスコティック液晶では唯一枚の配向膜上で同様のチルト角が誘起される。さらに特願平6-70591号に開示したように、そのディスコティック液晶を主成分とし、別の有機化合物を混合することでそのチルト角を制御できることは大きな特徴である。従って、そのようにして形成したディスコティック液晶薄膜は、光軸が傾斜した負の複屈折性を明瞭に示す光学的異方性シートであり、液晶表示素子用位相差膜として有用であることも明らかにした。

【0035】本発明の光または熱エネルギーを加えることにより重合し得る置換基としては、例えばS. R. サンドラーおよびW. カロー(S. R. Sandler, W. Karo)著、オーガニック ファンクショナル グループ プレパレーションズ(Organic Functional Group Preparations)第1巻および第2巻(アカデミックプレス社、ニューヨーク、ロンドン1968年刊)に記載の置換基を挙げることができる。それらのうち好ましくは、多重結合、オキシラン、アジリジンであり、さらに好ましくはR. A. M. Hikmetらの研究報告[Macromolecules, 25巻, 4194頁(1992年)]及び[Polymer, 34巻, 8号, 1736頁(1993年)]、D. J. Broerらの研究報告[Macromolecules, 26巻, 1244頁(1993年)]に記載されているように、二重結合すなわちアクリル基、ビニルエーテル基およびエポキシ基である。

【0036】本発明の前記〔4〕の一般式(1)に記載した、重合反応に寄与する反応性官能基Pと中心核Dを連結するLは、一般に化学結合やオキシ基より、重合により生じる体積歪みを緩和しやすい官能基、例えばアルキレン基、アルキレンオキシ基、アルキレンチオ基、アルキレンアミノ基、オリゴエチレンオキシ基などが好ましい。実際に、シンナモイル基を光重合性基としてトリフェニレン核に連結した液晶性化合物は、紫外光照射による重合過程で、照射前の配向状態が著しく損なわれることが判っている。

【0037】一方、重合組成物の形成に寄与しない置換基Rは、重合反応に結果的に関与しなかった基を意味するものであり、従って、置換基(L-P)の構造も含んでよいし、その類似の構造すなわち一般的に重合反応に寄与できないハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基などが置換あるいは無置換のアルキル基、アリ

13

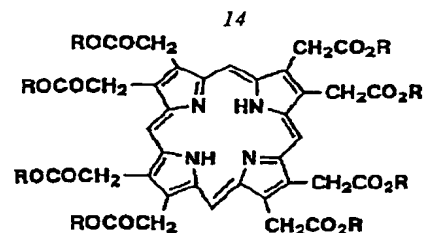
ール基、アラルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基が挙げられる。

【0038】しかし、我々の検討によれば、温和な条件で重合反応が進行するという点で、重合反応に寄与できる基が多いほど高い耐久性が得られており、好ましい。また、全ての側鎖にアクリロイル基をもつトリフェニレン環化合物で、十分な重合反応が進行したのちの重合組成物中にかなりのアクリロイル基が残存していることが観察された例もあり、必ずしも全ての反応性基が重合に関与していないことが示唆される。

【0039】以下に、一般式(1)で表される本発明の化合物の具体例を示すが、これによって本発明が限定されることはない。

【0040】

【化9】

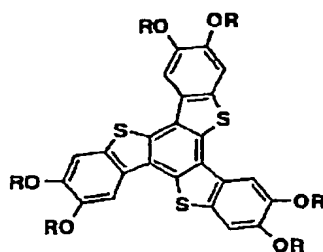


| DLC-NO. | R  |
|---------|--|
| DLC-1   | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$                  |
| DLC-2   | $-\text{C}_4\text{H}_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$                  |
| DLC-3   | $-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$               |
| DLC-4   | $-\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$               |
| DLC-5   | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}\equiv\text{CH}$                  |
| DLC-6   | $-\text{C}_4\text{H}_8\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$       |
| DLC-7   | $-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OCH}=\text{CH}_2$                 |
| DLC-8   | $-\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OCH}=\text{CH}_2$                 |
| DLC-9   | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$        |
| DLC-10  | $-\text{C}_6\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}$                       |
| DLC-11  | $-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$<br>O |
| DLC-12  | $-\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$<br>O |
| 【0041】  |  |
| 【化10】   |  |



15

16

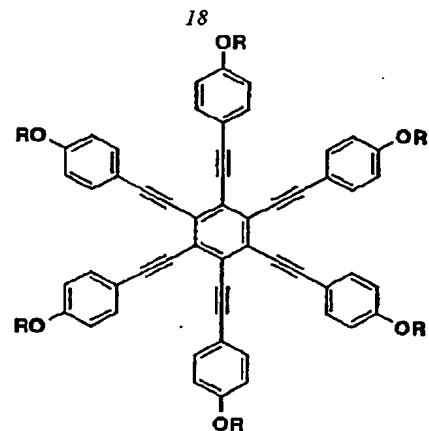
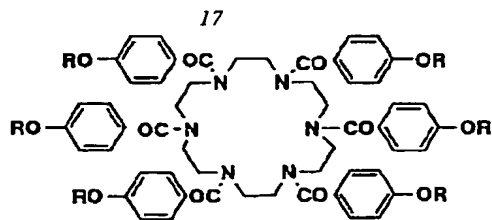


| DLC-NO. | R  |
|---------|--|
| DLC-13  | $\text{---C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$          |
| DLC-14  | $\text{---C}_4\text{H}_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$                      |
| DLC-15  | $\text{---C}_6\text{H}_{12}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$                   |
| DLC-16  | $\text{---C}_9\text{H}_{18}\text{OCOCH}=\text{CHCH}_3$                 |
| DLC-17  | $\text{---C}_2\text{H}_4\text{OCH}=\text{CH}_2$                        |
| DLC-18  | $\text{---C}_4\text{H}_8\text{OCH}=\text{CH}_2$                        |
| DLC-19  | $\text{---C}_6\text{H}_{12}\text{OCONHC}_2\text{H}_4\text{NCS}$        |
| DLC-20  | $\text{---C}_9\text{H}_{18}\text{OCH}=\text{CH}_2$                     |
| DLC-21  | $\text{---C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SH}$                |
| DLC-22  | $\text{---C}_4\text{H}_8\text{CHO}$                                    |
| DLC-23  | $\text{---C}_6\text{H}_{12}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ |
| DLC-24  | $\text{---C}_9\text{H}_{18}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ |

【0042】

【化11】

(9)



DLC-NO.

R

DLC-25



DLC-26



DLC-27



DLC-28



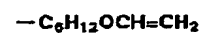
DLC-29



DLC-30



DLC-31



DLC-32



DLC-33



DLC-34



DLC-35



DLC-36



【0 0 4 3】

【化 1 2】

DLC-NO.

R

DLC-37



DLC-38



DLC-39



DLC-40



DLC-41



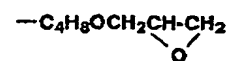
DLC-42



DLC-43



DLC-44



DLC-45



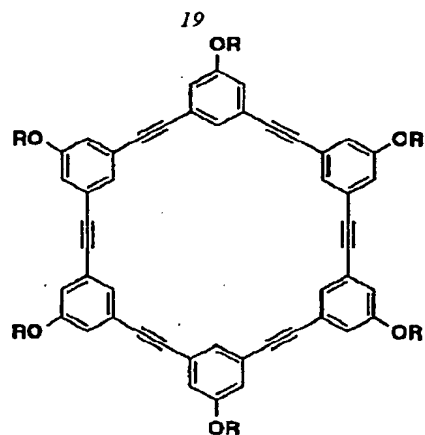
【0 0 4 4】

【化 1 3】

(10)

20

【0045】  
【化14】



10

DLC-NO.

R

DLC-46



DLC-47



20

DLC-48



DLC-49



DLC-50

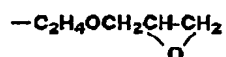


DLC-51

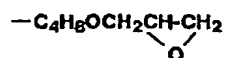


30

DLC-52



DLC-53



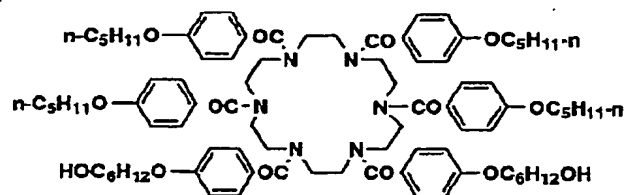
DLC-54



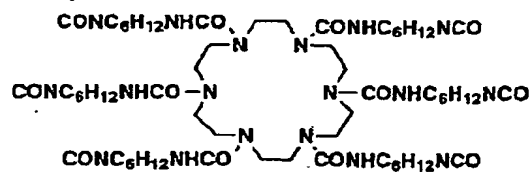
21

22

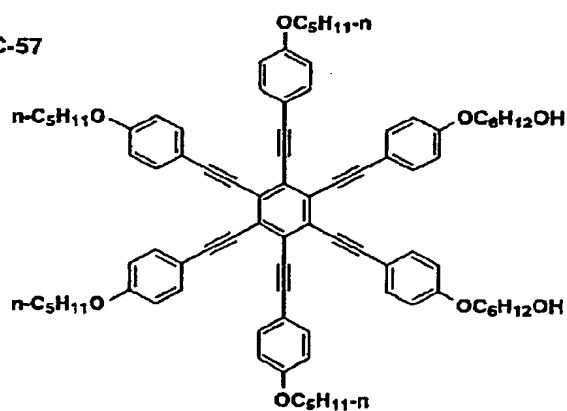
DLC-55



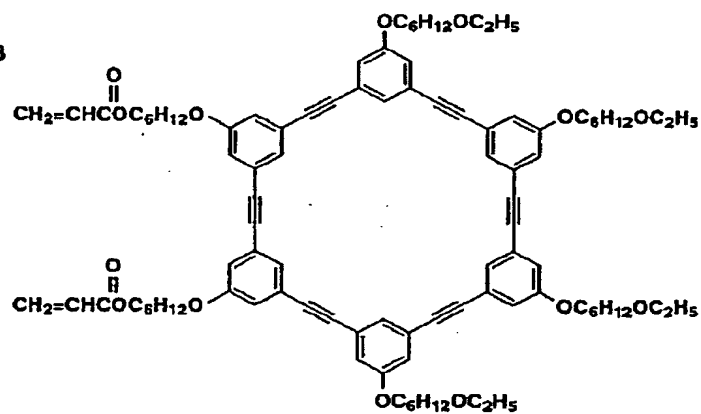
DLC-56



DLC-57

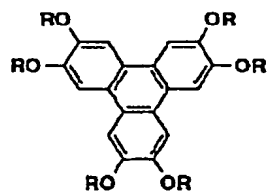


DLC-58



【0046】

【化15】



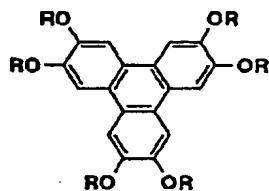
| DLC-NO. | R   |
|---------|---|
| DLC-59  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$                 |
| DLC-60  | $-\text{C}_4\text{H}_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$                 |
| DLC-61  | $-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$              |
| DLC-62  | $-\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OH}$                             |
| DLC-63  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}=\text{CH}_2$                   |
| DLC-64  | $-\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}_2\text{H}$                      |
| DLC-65  | $-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OCH}=\text{CH}_2$                |
| DLC-66  | $-\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OCH}=\text{CH}_2$                |
| DLC-67  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$<br>    |
| DLC-68  | $-\text{C}_4\text{H}_8\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$<br>    |
| DLC-69  | $-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$   |
| DLC-70  | $-\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$<br> |

【0047】

【化16】

25

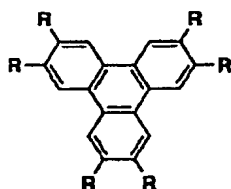
26



| DLC-NO. | R  |
|---------|--|
| DLC-71  | $\text{---C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$          |
| DLC-72  | $\text{---C}_4\text{H}_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$                      |
| DLC-73  | $\text{---C}_6\text{H}_{12}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$                   |
| DLC-74  | $\text{---C}_9\text{H}_{18}\text{OCOCH}=\text{CHCH}_3$                 |
| DLC-75  | $\text{---C}_2\text{H}_4\text{OCH}=\text{CH}_2$                        |
| DLC-76  | $\text{---C}_4\text{H}_8\text{OCH}=\text{CH}_2$                        |
| DLC-77  | $\text{---C}_6\text{H}_{12}\text{OCONHC}_2\text{H}_4\text{NCS}$        |
| DLC-78  | $\text{---C}_9\text{H}_{18}\text{OCH}=\text{CH}_2$                     |
| DLC-79  | $\text{---C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SH}$                |
| DLC-80  | $\text{---C}_4\text{H}_8\text{CHO}$                                    |
| DLC-81  | $\text{---C}_6\text{H}_{12}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ |
| DLC-82  | $\text{---C}_9\text{H}_{18}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ |

【0048】

【化17】



| DLC-NO. | R   |
|---------|---|
| DLC-83  | $\text{---OC}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$                                      |
| DLC-84  | $\text{---OC}_5\text{H}_{10}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$   |
| DLC-85  | $\text{---NHC}_6\text{H}_{12}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  |
| DLC-86  | $\text{---OC}_8\text{H}_{16}\text{OCOCH}=\text{CHCH}_3$   |
| DLC-87  | $\text{---NHC}_2\text{H}_4\text{OCH}=\text{CH}_2$   |
| DLC-88  | $\text{---OC}_3\text{H}_6\text{OCH}=\text{CH}_2$  |
| DLC-89  | $\text{---OC}_6\text{H}_{12}\text{OCONHC}_2\text{H}_4\text{NCO}$                                    |
| DLC-90  | $\text{---OC}_2\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}=\text{CH}_2$ |
| DLC-91  | $\text{---SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SH}$  |
| DLC-92  | $\text{---SC}_4\text{H}_8\text{CHO}$  |
| DLC-93  | $\text{---SC}_6\text{H}_{12}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$                             |
| DLC-94  | $\text{---SC}_9\text{H}_{18}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$                             |

【0049】また、以下に、一般式(1)で表される本発明の化合物の番号(DLC-No.)と混合して用いられる化合物の構造例を示す。

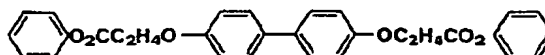
【0050】  
【化18】

29  
DLC-NO.

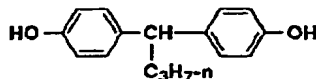
## 混合物の構造

30

DLC-9



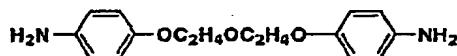
DLC-11



DLC-19



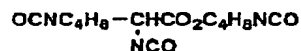
DLC-22



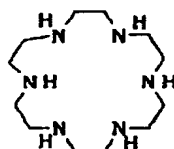
DLC-28



DLC-55



DLC-56



【0051】本発明の前記〔5〕の一般式（2）、一般式（3）及び一般式（4）で表される化合物は、そのような重合性の置換基をその側鎖に少なくとも一つ有し、その中心にトリフェニレン系炭素骨格構造を有するものである。その薄膜が、光学的異方性材料として好ましい特性をっており、さらに光あるいは熱による重合により得られる薄膜は重合前の配向が維持されるため、光学特性と耐熱性を両立できるものと考えられる。

【0052】以下に、一般式（2）について、詳細に説明する。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、各々独立に水素原子またはメチル基を表す。nが0の時は、置換基P1は不飽和の二重結合基を表す。その置換基R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>は、各々独立に水素原子、アルキル基（例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、R<sup>14</sup>がメチル基でR<sup>15</sup>が水素原子、またはR<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>が共に水素原子の組み合わせが好ましい。

【0053】置換基R<sup>16</sup>は水素原子、置換または無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、n-プロピル、

30 イソプロピル、n-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、2-クロロエチル、3-メトキシエチル、メトキシエトキシエチルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、水素原子、低級アルキル基が好ましく、さらに水素原子が好ましい。

【0054】式中、トリフェニレン環に結合する6つのベンゾイルオキシ基は互いに同じでも異なってもよいが、その内の少なくとも一つは置換基P1を有する。6つのR<sup>13</sup>は各々独立にアルコキシ基（例えばエトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ）、置換アルコキシ基（例えば、エチレンオキシエトキシ）を表す。

【0055】6つのR<sup>13</sup>のうち少なくとも一つは末端置換基P1が置換して成るアルコキシ基であるが、P1を連結する基は、アルキレンオキシ基（例えばエチレンオキシ、プロピレンオキシ、ブチレンオキシ、ペンチレンオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチレンオキシ）、置換アルキレンオキシ基（例えばエチレンオキシエトキシ）を表す。置換基P1を有する側鎖は多いほど好ましい。50 但し、末端置換基P1が直接芳香環に結合してもよい。



31

【0056】 $n$ が1の時は、 $R^{13}$ の末端置換基P1はいわゆるビニルエーテル基を表す、その置換基P1の置換基 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基（例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、 $R^{14}$ がメチル基で $R^{15}$ が水素原子、または $R^{14}$ 、 $R^{15}$ が共に水素原子の組み合わせが好ましい。

【0057】置換基 $R^{16}$ は水素原子、置換または無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、2-クロロエチル、3-メトキシエチル、メトキシエトキシエチルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、水素原子、低級アルキル基が好ましく、さらに水素原子が好ましい。従って、置換基P1としては、一般には重合活性の高い官能基である無置換のビニルオキシ基が好ましく用いられる。

【0058】その末端置換基P1が置換して成るアルコキシ残基は、アルキレンオキシ基（例えばエチレンオキシ、プロピレンオキシ、ブチレンオキシ、ペンチレンオキシ、ヘキシレンオキシ、ヘプチレンオキシ）、アルキ

32

レンオキシ置換アルコキシ基（例えばエチレンオキシエトキシ）を表す。

【0059】式中、トリフェニレン環に結合する6つのベンゾイルオキシ基は互いに同じでも異なってもよいが、その内の少なくとも一つは置換基P1を有する。6つの $R^{13}$ は各々独立にアルコキシ基（例えばエトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ）、置換アルコキシ基（例えば、エチレンオキシエトキシ）を表す。

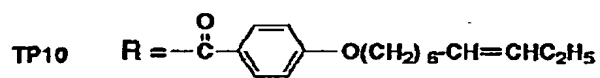
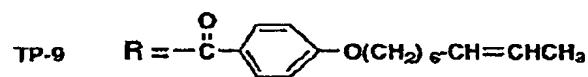
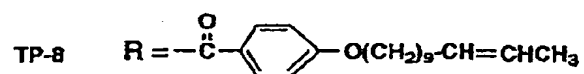
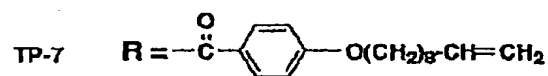
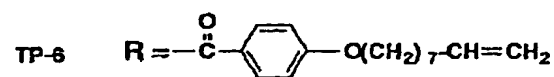
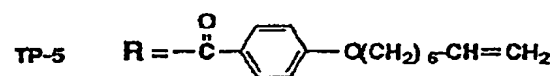
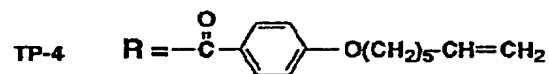
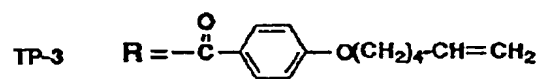
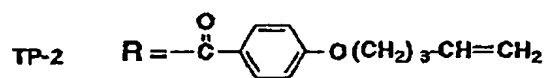
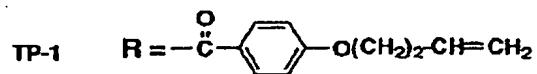
【0060】6つの $R^{13}$ のうち少なくとも一つは末端置換基P1が置換して成るアルコキシ基であるが、P1を連結する基は、アルキレンオキシ基（例えばエチレンオキシ、プロピレンオキシ、ブチレンオキシ、ペンチレンオキシ、ヘキシレンオキシ、ヘプチレンオキシ）、置換アルキレンオキシ基（例えばエチレンオキシエトキシ）を表す。置換基P1を有する側鎖は多いほど好ましい。但し、末端置換基P1が直接芳香環に結合してもよい。

【0061】以下に、一般式(2)で表される本発明の化合物の具体例を示すが、これによって本発明が限定されることはない。

【0062】

【化19】

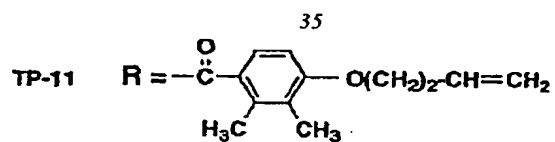
33



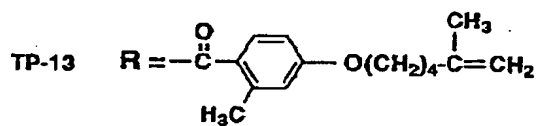
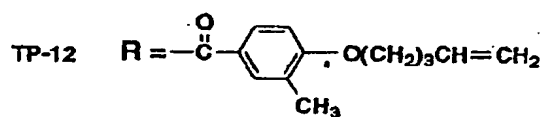
【0063】

【化20】

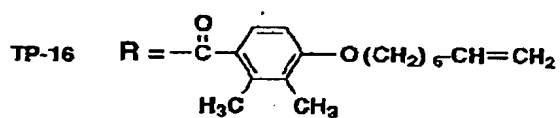
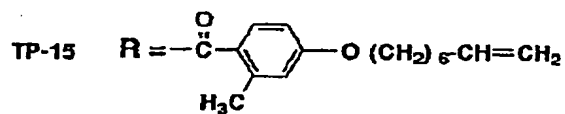
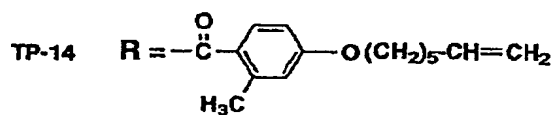
34



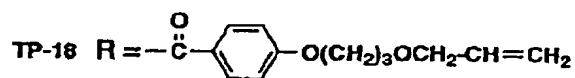
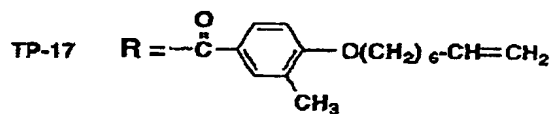
[0064]  
[化21]



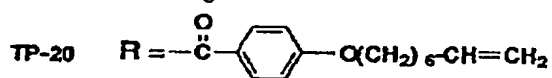
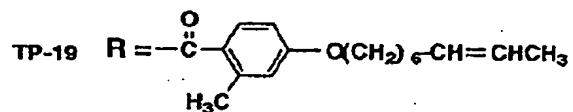
10



20

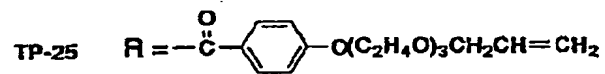
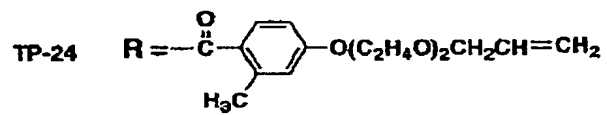
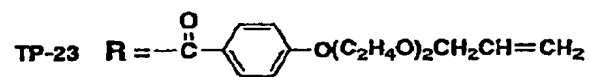
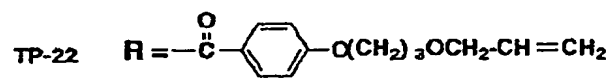
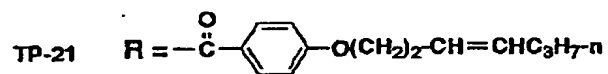


30



37

38

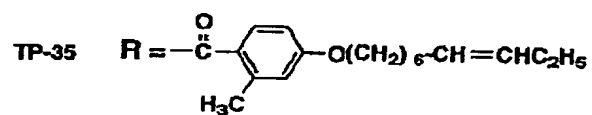
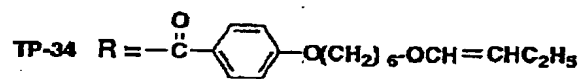
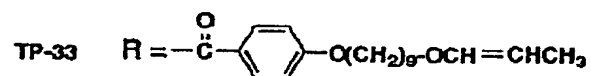
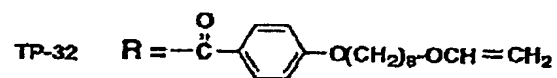
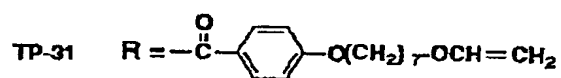
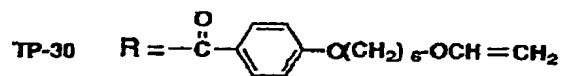
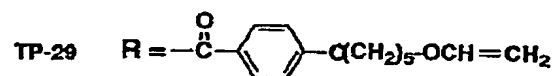
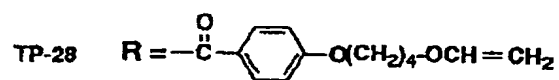
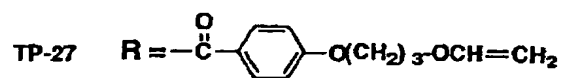
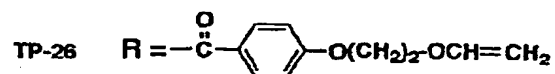


【 0 0 6 5 】

【 化 2 2 】

39

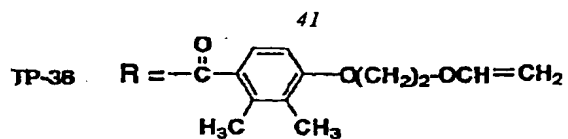
40



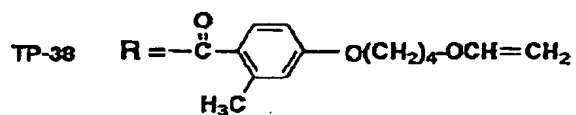
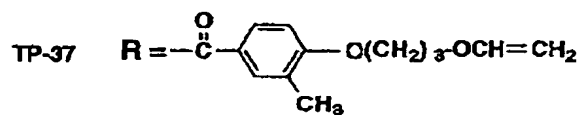
【0066】

【化23】

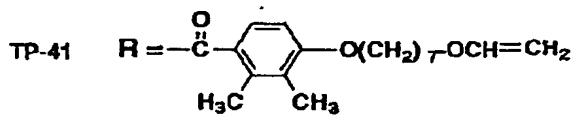
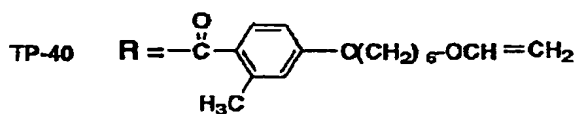
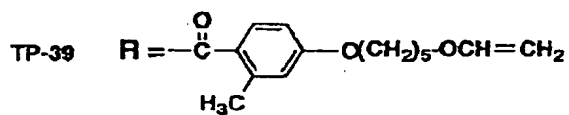
40



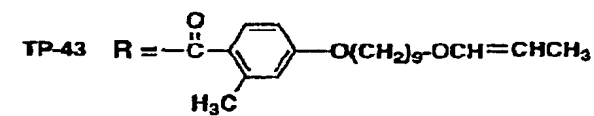
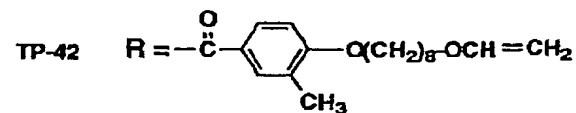
[0067]  
[化24]



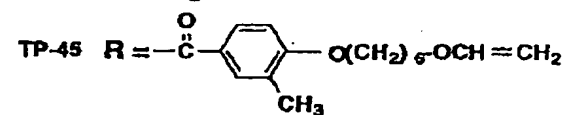
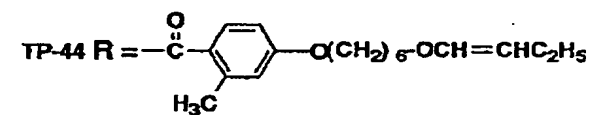
10



20

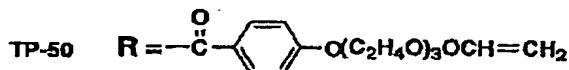
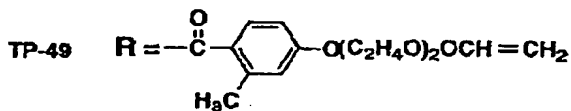
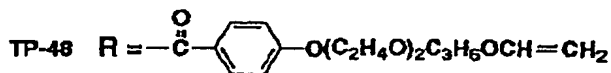
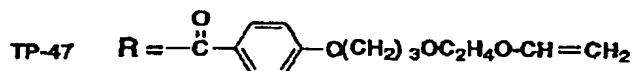
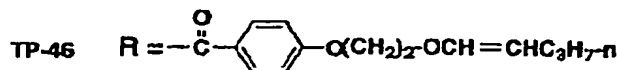


30



43

44



【0068】次に、一般式(3)について、詳細に説明する。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は、各々独立に水素原子またはメチル基を表す。 $R^{23}$ の末端置換基P2はいわゆるアクリル基を表す。その置換基P2の置換基 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基(例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。)を表し、 $R^{24}$ がメチルで $R^{25}$ が水素原子、または $R^{24}$ 、 $R^{25}$ が共に水素原子の組み合わせが好ましい。

【0069】置換基 $R^{26}$ は水素原子、置換または無置換のアルキル基(例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、2-クロロエチル、3-メトキシエチル、メトキシエチルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。)を表し、水素原子が好ましい。従って、置換基P2としては、一般には無置換のアクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、クロトニルオキシなどの重合活性の高い官能基が好ましく用いられる。

【0070】式中、トリフェニレン環に結合する6つのベンゾイルオキシ基は互いに同じでも異なってもよいが、その内の少なくとも一つは置換基P2を有する。6つの $R^{23}$ は各々独立にアルコキシ基(例えばエトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ)、置換アルコキシ基(例えば、エチレンオキシエトキシ)を表す。

【0071】6つの $R^{23}$ のうち少なくとも一つは末端置換基P2が置換して成るアルコキシ基であるが、P2を連結する基は、アルキレンオキシ基(例えばエチレンオキシ、プロピレンオキシ、ブチレンオキシ、ペンチレンオキシ、ヘキシレンオキシ、ヘプチレンオキシ)、置換アルキレンオキシ基(例えばエチレンオキシエトキシ)を表す。置換基P2を有する側鎖は多いほど好ましい。但し、末端置換基P2が直接芳香環に結合してもよい。

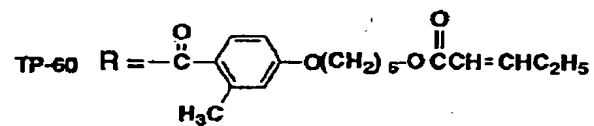
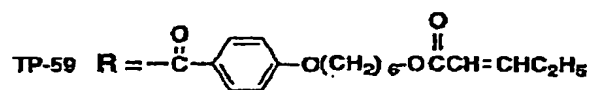
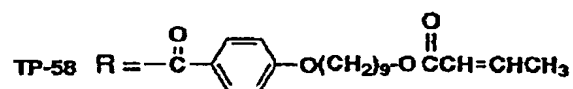
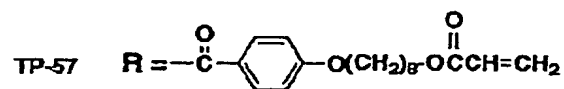
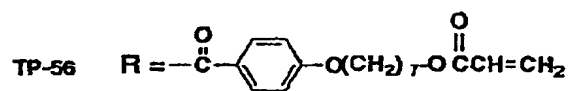
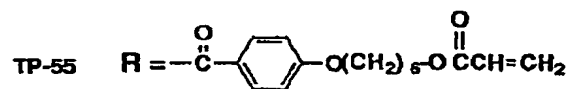
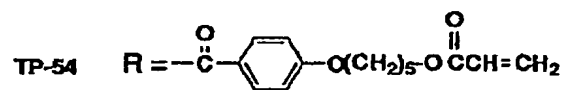
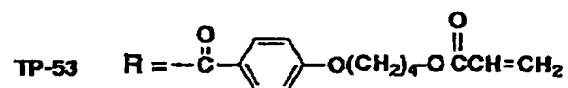
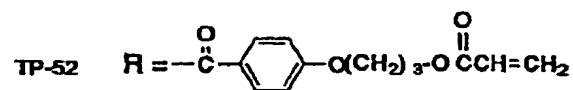
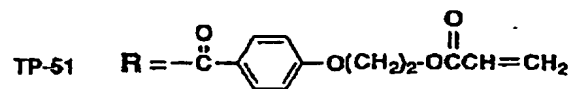
【0072】以下に、一般式(3)で表される本発明の化合物の具体例を示すが、これによって本発明が限定されることはない。

【0073】

【化25】

45

46



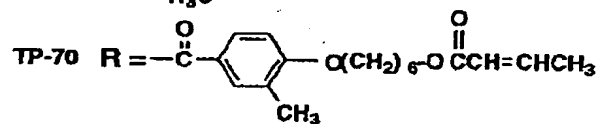
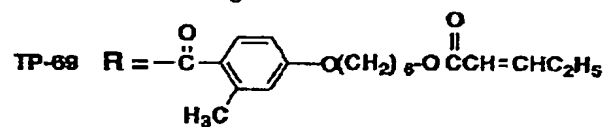
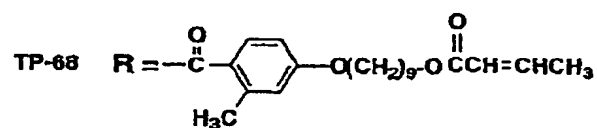
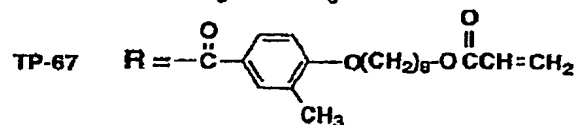
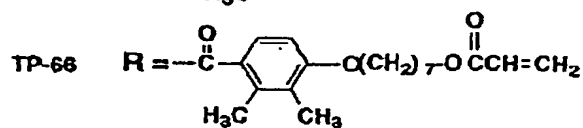
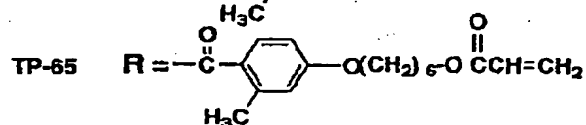
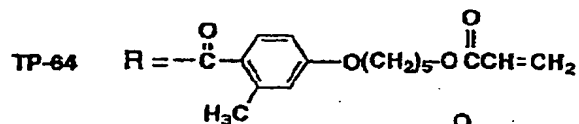
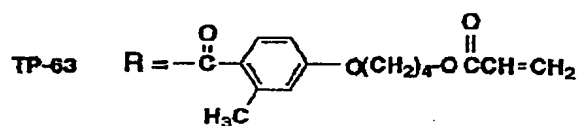
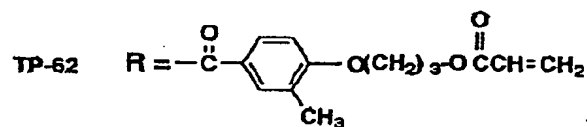
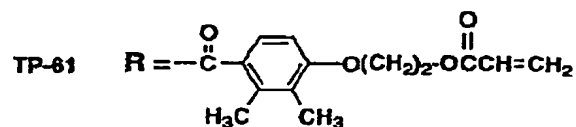
【0074】

【化26】



47

48

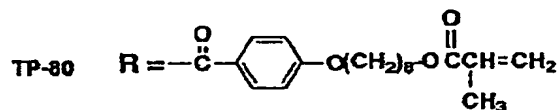
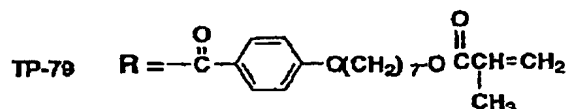
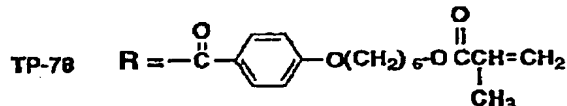
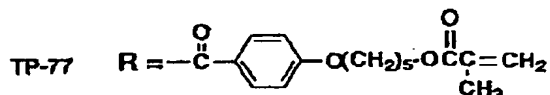
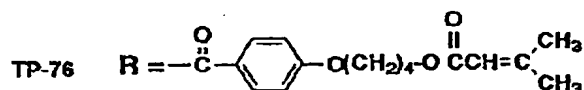
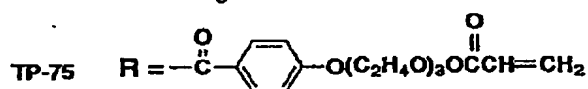
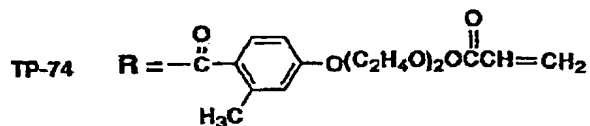
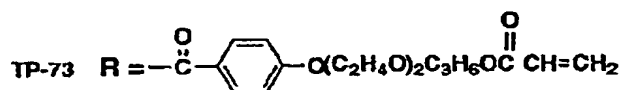
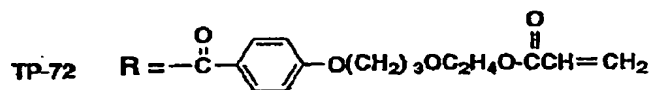
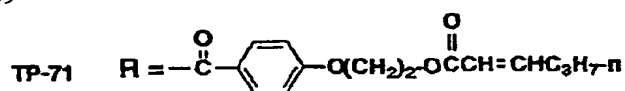


【0075】

【化27】

49

50



【0076】次に、一般式(4)について、詳細に説明する。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ は、各々独立に水素原子またはメチル基を表す。 $R^{33}$ の末端置換基P3はいわゆるオキシラン基を表す。その置換基P3の置換基 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基(例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。)を表し、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ がともに水素原子が好ましい。

【0077】置換基 $R^{36}$ は水素原子、置換または無置換のアルキル基(例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘ

チル、オクチル、ノニル、2-クロロエチル、3-メトキシエチル、メトキシエトキシエチルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。)を表し、水素原子またはメチル、エチル、*n*-プロピルなどの低級アルキル基が好ましい。

【0078】式中、トリフェニレン環に結合する6つのベンゾイルオキシ基は互いに同じでも異なってもよいが、その内の少なくとも一つは置換基P3を有する。6つの $R^{23}$ は各々独立にアルコキシ基(例えばエトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ)、置換アルコキシ基(例えば、エチレンオキシエトキシ)を表す。

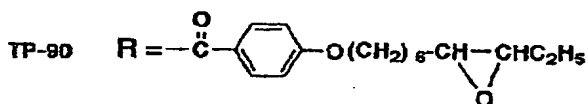
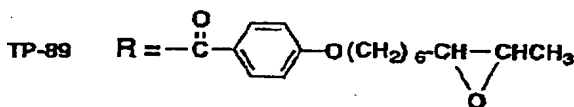
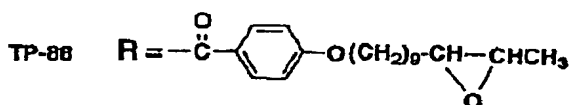
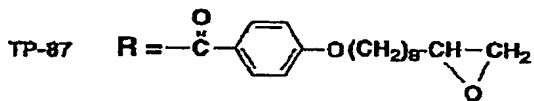
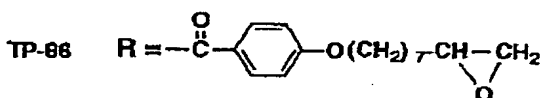
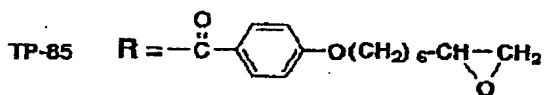
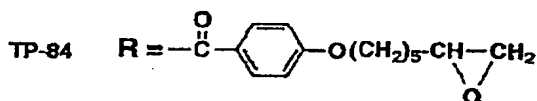
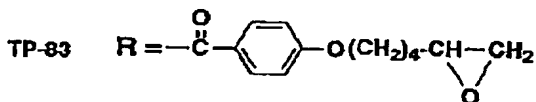
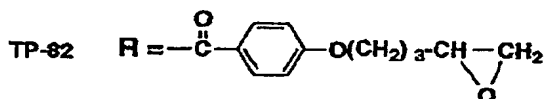
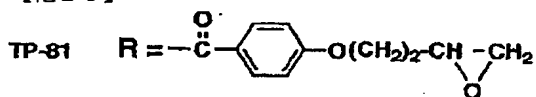
【0079】6つの $R^{23}$ のうち少なくとも一つは末端置

換基 P 3 が置換して成るアルコキシ基であるが、P 3 を連結する基は、アルキレンオキシ基（例えばエチレンオキシ、プロピレンオキシ、ブチレンオキシ、ペンチレンオキシ、ヘキシレンオキシ、ヘプチレンオキシ）、置換アルキレンオキシ基（例えばエチレンオキシエトキシ）を表す。置換基 P 3 を有する側鎖は多いほど好ましい。但し、末端置換基 P 3 が直接芳香環に結合してもよい。

【0080】以下に、一般式（4）で表される本発明の化合物の具体例を示すが、これによって本発明が限定されることはない。

【0081】

【化28】



【0082】

【化29】

10

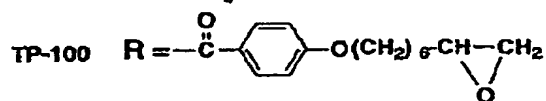
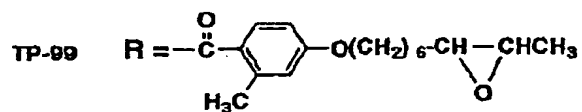
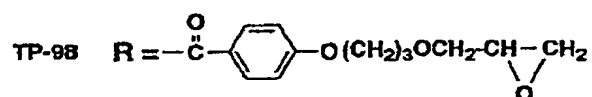
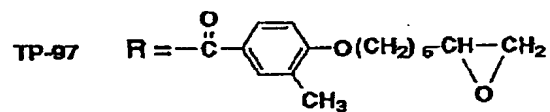
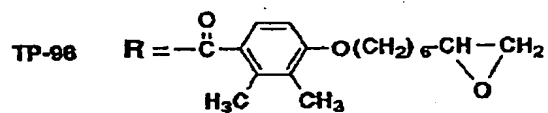
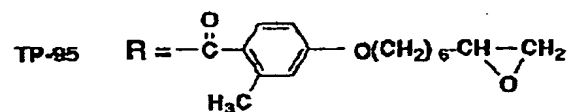
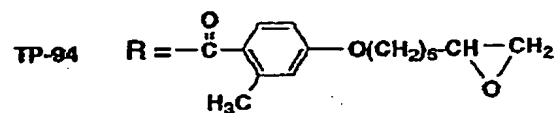
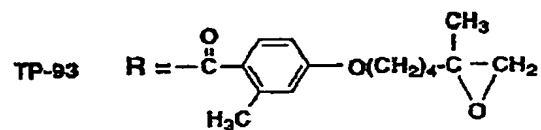
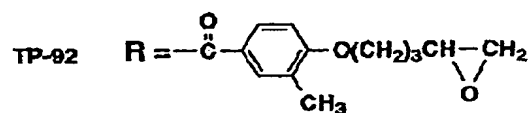
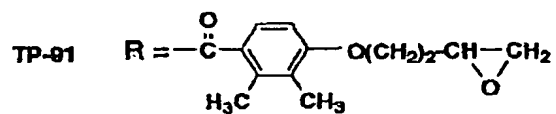
20

30

40

53

54

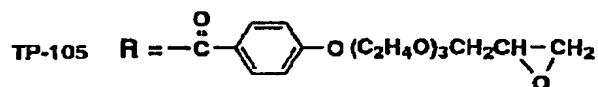
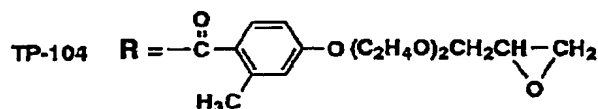
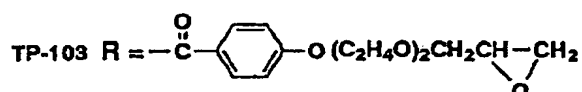
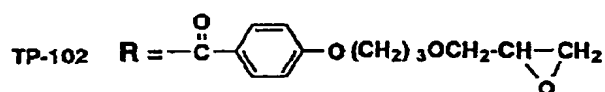
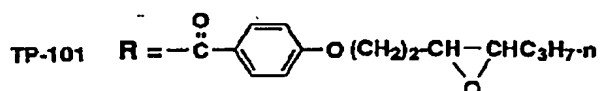


【0083】

【化30】

55

56



【0084】本発明の液晶性化合物は単独で用いられるだけでなく、前記〔3〕、〔4〕、〔5〕に記載した組成物として、すなわち混合物としても有用な性質を発揮させる。本発明における我々の目的は、有用な円盤状化合物の配向を維持することによる耐熱性の付与にあるが、より具体的な目的の一つは、本発明の液晶性化合物をモノドメイン性の光学的に一軸の配向状態をとらせることにより、光学的に有意な機能を発現させ、それを光学機能素子として提供することにある。

【0085】しかし、製造段階まで含め光学機能素子に対する様々な要求を、単独の液晶で全て満足することは、必ずしも容易ではない。例えば、ある特定の好ましい液晶相をとる相転移温度が高すぎて用いられる支持体の種類が限られたり、その液晶相が熱的に不安定であり耐久性が不満足であったり、光学軸の傾斜角が好ましい角度でなく最良の光学特性が得られなかったりする場合がある。そのような際に、我々は本発明の液晶性化合物、冒頭にも述べたように、似た構造にあるその他の円盤状液晶化合物、また円盤状化合物に限らず、重合性基を有する棒状ネマティック液晶性化合物あるいはコレステリック液晶性化合物を混合することによってその物性を調節できることを見出した。

【0086】混合する化合物は、液晶性もしくは非液晶性的高分子化合物だけでなく、種々の低分子化合物も用

いられる。高分子化合物としては例えば、ポリメチルメタアクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイミド共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、シリレート系ポリマーや種々の液晶ポリマー等が挙げられる。

【0087】また、低分子化合物としては、重合性基を有する上記の高分子物質を形成するに用いられたモノマーが挙げられるが、P1、P2、P3を有し、本発明に含まれないトリフェニレン化合物及びP1、P2、P3を同一分子内に2つ以上有する化合物（例えばエチレングリコール-1，4-ジアクリレート、エチレングリコール-1，4-ジグリシジルエーテルや市販の紫外線硬化樹脂モノマー）がより好ましく用いられる。

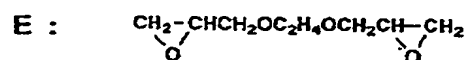
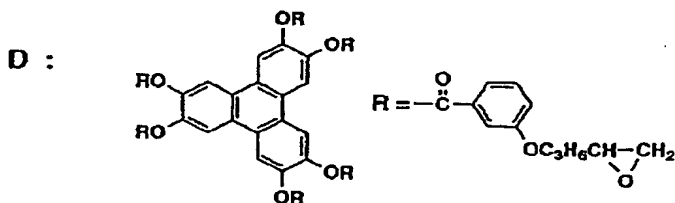
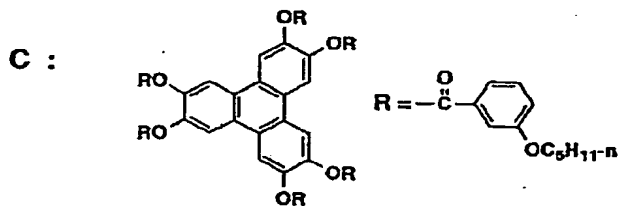
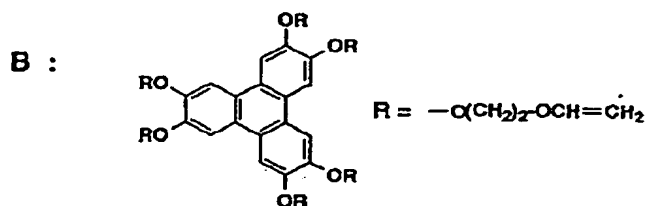
【0088】本発明の化合物を混合することも好ましいが、以下に本発明以外で混合系に好ましく用いられる化合物の例を挙げる。

【0089】

【化31】

57

58



【0090】一般式(2)、一般式(3)あるいは一般式(4)で表される化合物と上記の化合物との組成物における混合比は、好ましくは一般式(2)、一般式

(3)あるいは一般式(4)で表される化合物の含有量として重量比50%以上、100%未満であり、さらに好ましくは60%以上、100%未満である。

【0091】本発明の該ディスコティック液晶を用いて構成される光学異方性材料は、ディスコティック液晶のみで構成されていても良いが、一般的には、支持体上に所望の光学異方性を発現した液晶層が少なくとも一層設けられたもので、用途に応じて液晶層の上下もしくは液晶層間に保護膜もしくは支持体が存在してよい。

【0092】支持体素材は光透過率が良好であることに加えて、光学的等方性に近いことが望ましい。従って、ガラスやゼオネックス(日本ゼオン)、ARTON(日本合成ゴム)、フジタック(富士フイルム)などの商品名で売られている固有複屈折値が小さい素材から形成された支持体が好ましい。しかし、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等の固有複屈折値が大きな素材であっても、製膜時に分子配向を制御することによって光学的に等方的な支持体を形成することも可能であり、それらも好適に利用される。

【0093】保護膜用素材としては、例えば、ポリメチルメタアクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイミド共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；及びシランカップリング剤などの有機物質を挙げることができる。また、ω-トリコサン酸、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド及びステアリン酸メチルなどのラングミュア・プロジェクト法(LB法)により形成される累積膜も用いることができる。

【0094】また、予め支持体上に設けられた保護膜が、配向膜として液晶層形成時の分子配向にしばしば大きな影響を与えることは、棒状液晶の場合にはよく知られた事実であり、無機または有機の配向膜としてほとんど必ず用いられている。これは、本発明でも好ましく用いられる技術の一つであり、金属斜方蒸着膜としてはSiO斜方蒸着膜が、また有機配向膜としてはラビングされたポリイミド膜が代表的なものであるが、その他ラビングした変性ポリアルやラビングしたシリル化剤で処理

したガラス基板またはラビングしたゼラチン膜などが用いられる。しかし、ラビングする代わりにポリビニルアルコールの薄膜を4～5倍に延伸したり、特別に上記の保護膜を設けずに直接ガラス基板をラビングするなどの方法も用いることができる。

【0095】本発明の光学異方性材料を構成する該液晶層は、蒸着法やスピコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により支持体上の配向膜の上に設けられた薄膜として形成できる。

【0096】薄膜の膜厚は、ディスコティック液晶層の複屈折値との積が液晶セルのレターデーションに等しくなるように設定されるもので、一義的に決められないが、0.1から10 $\mu$ mの範囲が好ましく、1から3 $\mu$ mの範囲がより好ましい。

【0097】従って、少なくとも片方の界面が気相と接した状態、即ち一般的な塗布法により支持体上の配向膜の上に液晶薄膜を形成し、乾燥後、液晶層形成温度範囲内の温度で、ディスコティックネマティック層または一軸性の柱状相を形成させつつ一定時間熱処理し、そのまま続いて熱重合させるかまたは光架橋重合させた後冷却することによって所望の光学特性をもち、かつ熱的耐久性の高い光学異方性材料を得ることができる。

【0098】本発明で用いられる重合の過程は、一般に、液晶が好ましい光学異方性を示す、すなわち配向膜上で加熱によりモノドメインの一軸配向の状態になってから行われる。エポキシ基の場合は、紫外線によるカチオン型の重合も可能であるが、短時間での配向後、さらに数十度昇温し、熱重合によって固定することができる。従って、モノドメイン配向が必要ならば、ディスコティックネマティック相形成温度範囲の高い方に設定される。しかし、紫外線による光重合開始剤を用いるラジカル重合やカチオン重合は一般に極めて重合速度が大きく、製造工程では生産性の点で好ましい。

【0099】本発明における光重合開始剤としては、米国特許第2,367,661号、同第2,367,670号各明細書に記載されている $\alpha$ -カルボニル化合物、米国特許第2,448,828号明細書に記載されているアシロインエーテル、米国特許第2,722,512号明細書に記載されている $\alpha$ -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3,046,127号、同第2,951,758号明細書に記載されている多核キノン化合物、米国特許第3,549,367号明細書に記載されているトリアリールイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組み合わせ、特開昭60-105667号、米国特許第4,239,850号明細書に記載されているアクリジン及びフェナジン化合物、米国特許第4,212,970号明細書に記載されているオキサジアゾール化合物等が挙げられる。本発明の組成物中のこれらの光重合開始剤系の含有濃度は通常わずかなものであり、また不適当に多い場合には有効光

線の遮断等好ましくない結果を生じる。本発明における光重合開始剤系の量は、溶媒を除いた塗布組成物の0.01%から20%の範囲で十分であり、更に好ましくは0.5%から5%で良好な結果を得る。更に本発明では、必要により、種々の有機アミン化合物を併用することができる。これらの有機アミン化合物としては、例えばトリエタノールアミン、ジエタノールアニリン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、ミヒラーケトンが挙げられる。有機アミン化合物の添加量は全光重合開始剤量の50～200%が好ましい。更に本発明で用いる光重合開始剤に必要な応じてN-フェニルグリシン、2-メルカプトベンゾチアゾール、N,N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル等の水素供与性化合物を加えることによって更に光重合開始能力を高めることができる。また、酸素による重合阻害を抑制するために、界面活性剤を少量添加することも効果的である場合が多い。

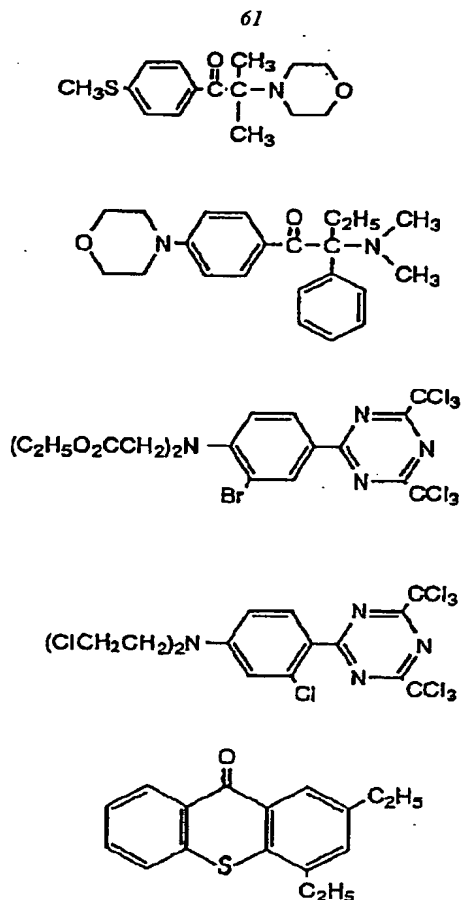
【0100】エポキシ基の重合には、紫外線活性化カチオン触媒として、アリルジアゾニウム塩（ヘキサフルオロフォスフェート、テトラフルオロボラート）、ジアリルヨードニウム塩、VIa族アリロニウム塩（PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>のようなアニオンをもつアリルスルホニウム塩）が好ましく用いられる。

【0101】また重合用の光線としては、電子線、紫外線、可視光線、赤外線（熱線）を必要に応じて用いる事ができるが、一般的には、紫外線が用いられる。その光源としては、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト）、高圧放電ランプ（高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ）、ショートアーク放電ランプ（超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ）が挙げられる。高圧水銀灯の場合、一般的に20mJから5000mJの照射エネルギーが用いられ、好ましくは100mJから800mJである。

【0102】本発明のベンゾイルオキシトリフェニレン環化合物の場合は、一般的に～270nmに $\lambda_{max}$ を有し、その分子吸光係数も大きいので、254nmなどの短波の紫外線は有効には用いられない場合がある。従って、光重合開始剤も下記の近紫外に吸収帯を持つ化合物が好ましく用いられ、光源も高圧水銀ランプやメタルハライドランプなど近紫外光を強く放射できるものが好ましく用いられる。

【0103】

【化32】



合の光の偏光状態を示した図である。入射光の自然光  $L_0$  が斜めに入射した場合、偏光板 A を透過した偏光  $L_1$  はほぼ直線偏光になる（実際の場合、偏光板の特性により楕円偏光になる）。この場合、液晶の屈折率異方性により液晶セルの入射面において屈折率の差が生じ、液晶セルを透過する光  $L_2$  は楕円偏光しており偏光板 B では完全に遮断されない。このように、斜方入射においては暗状態での光の遮断が不十分となり、コントラストの大幅な低下を招き、好ましくない。

- 10 【0107】本発明は、このような斜方入射におけるコントラストの低下を防ぎ、視角特性を改善しようとするものである。図 3 に本発明による構成の一例を示した。偏光板 B と液晶セルとの間に、液晶セルの法線方向から傾いた光学軸をもつ光学異方性材料 R F が配置されている。この光学異方性材料 R F は光学軸に対して光が入射する角度が大きくなる程大きく偏光する複屈折体である。このような構成の液晶表示素子に図 2 の場合と同様に光が斜方入射し液晶セルを透過した楕円偏光  $L_2$  は、光学異方性材料 R F を透過する時の位相遅延作用によって楕円偏光がもとの直線偏光に変調され、種々の斜方入射においても同一な透過率が得られる視角依存性のない良好な液晶表示素子を実現できた。

- 20 【0108】本発明によって、液晶表示素子の視野角を大幅に向上できたことについては以下のように推定している。TN-LCD の多くは、ノーマリーホワイトモードが採用されている。このモードでは、視野角を大きくすることに伴って、黒表示部からの光の透過率が著しく増大し、結果としてコントラストの急激な低下を招いていることになる。黒表示は電圧印加時の状態であるが、この時には、TN 型液晶セルは、光学軸が、セルの表面に対する法線方向から若干傾いた正の一軸性光学異方体とみなすことができる。また、中間階調の場合には、その光学軸は更に液晶セルの法線方向から傾いていくものと思われる。

- 30 【0109】液晶セルの光学軸が液晶セルの表面に対する法線方向から傾いている場合、光学軸が法線方向にある光学異方体では、その補償が不十分であることが予想される。また、液晶セルが正の一軸性光学異方体と見なせるのであれば、それを補償するためには負の一軸性光学異方体が好ましい。このような理由から本発明における光学異方性シートは、光学軸が法線方向から傾いた負の一軸性光学異方体とみなすことができ、それによって大幅な視野角特性が改善されたものと推定する。

- 40 【0110】本発明における負の一軸性とは、光学異方性を有するシートの 3 軸方向屈折率を、その値が小さい順に  $n_\alpha$ 、 $n_\beta$ 、 $n_\gamma$  としたとき、 $n_\alpha < n_\beta = n_\gamma$  の関係を有するものである。従って光学軸方向の屈折率が最も小さいという特性を有するものである。但し  $n_\beta$  と  $n_\gamma$  の値は厳密に等しい必要はなく、ほぼ等しければ十分である。具体的には、 $n_\beta - n_\gamma / n_\beta - n_\alpha$

【0104】以下、図面を用いて TN 型液晶表示素子を例にとり本発明の光学異方性材料すなわち液晶表示素子用位相差膜の作用を説明する。図 1、図 2 は、液晶セルにしきい値電圧以上の十分な電圧を印加した場合の液晶セル中を伝搬する光の偏光状態を示したものである。コントラストの視野角特性には、特に電圧印加時の光の透過率特性が大きく寄与するため、電圧印加時を例にとり説明する。図 1 は、液晶セルに光が垂直に入射した場合の偏光状態を示した図である。自然光  $L_0$  が偏光軸 P A をもつ偏光板 A に垂直に入射したとき、偏光板 P A を透過した光は、直線偏光  $L_1$  となる。

【0105】TN 型液晶セルに十分な電圧を印加した時の液晶分子の配列状態を、概略的に一つの液晶分子でモデル的に示すと、概略図中 LC のようになる。液晶セル TNC 中の液晶分子 LC の分子長軸が光の進路と平行な場合、入射面（光の進路に垂直な面内）での屈折率の差が生じないので、液晶セル中を伝搬する常光と異常光の位相差は生じず液晶セルを通過した直線偏光は液晶セルを透過しても直線偏光のまま伝搬する。偏光板 B の偏光軸 P B を偏光板 A の偏光軸 P A と垂直に設定すると、液晶セルを透過し他直線偏光  $L_2$  は偏光板 B を透過することができず、暗状態となる。

【0106】図 2 は、液晶セルに光が斜めに入射した場



63

<0.2であれば実用上問題ない。また、TFT、TN型液晶セルの視野角特性を大幅に改善する条件としては、光学軸はシート面の法線方向から5度~60度傾いていることが好ましく、10度~40度がより好ましく、20度~40度が最も好ましい。更に、シートの厚さをDとした時、 $100 < (n\beta - n\alpha) \times D < 300$  nmの条件を満足することが望ましい。

【0111】

【実施例】以下に、本発明に用いられる液晶化合物の合成例、該液晶化合物及びそれを含む組成物を用いた光学

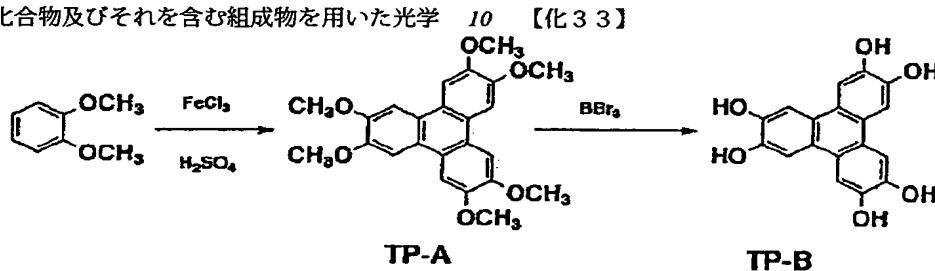
64

異方性材料の作成例及びその性能の評価例を記載する。

【0112】本発明の液晶化合物は、一般に下記の経路で合成した。すなわち、1,2-ジメトキシベンゼンを出発原料としたヘキサヒドロキシトリフェニレンの合成と側鎖置換基の酸塩化物あるいは混合酸無水物の合成及びそれらの縮合であり、本実施例ではヘキサヒドロキシトリフェニレンと本発明のTP-5、TP-29、TP-55、TP-85の合成経路を下記に例示する。

【0113】

【化33】

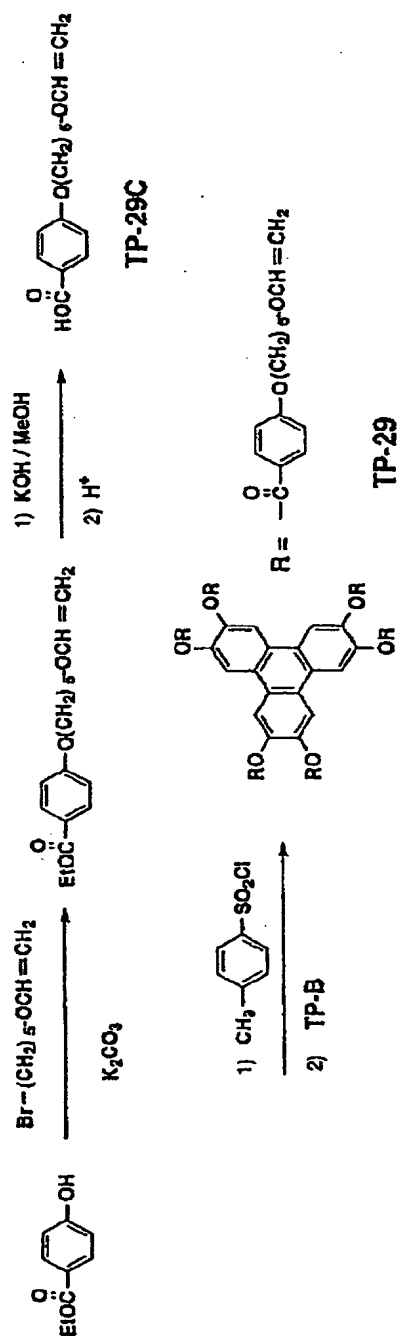


【0114】

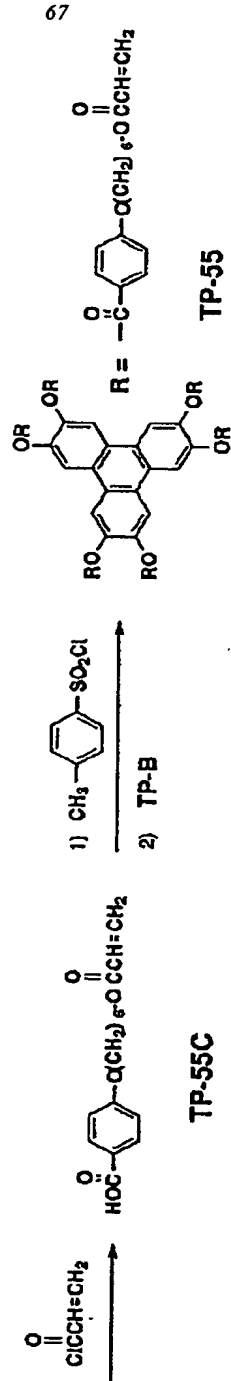
【化34】

20

【0116】  
【化36】



【0117】  
【化37】



10

20

30

40

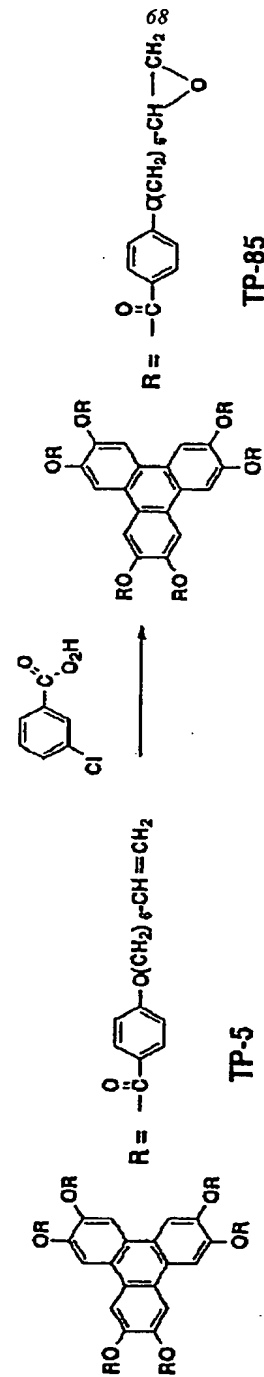
# 【0118】（液晶化合物の合成）

## TP-Aの合成

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサメトキシトリフェニレン（TP-A）の合成

氷冷した2 Lの三口フラスコに、硫酸第二鉄の6水塩を455 gと温水193 mLを入れ、メカニカルスターで激しく攪拌し、完全に溶解させた後、1, 2-ジメトキシベンゼンを58.7 gを添加した。次に水冷下、濃硫酸882 mLを徐々に添加した。24時間後、氷水

9 L中に徐々に注ぎ、5時間後、反応混合物をグラスフ



フィルターで濾過し、TP-Aの粗結晶48.1g(83%)を得た。

#### TP-Bの合成

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン (TP-B) の合成

48.1gのTP-Aを850mLのジクロロメタン中に懸濁させ、三臭化ホウ素150gを徐々に添加した。2時間後、氷水7L中に注ぎ、セライト濾過を行った。セライトを含む目的物を取り出し、メタノールに再溶解させ、濾過した後、その濾液を減圧濃縮した。得られた残査を減圧濾過し、アセトニトリルとジクロロメタンの混合溶媒で洗浄し、目的物32.7g(86%)を得た。

#### TP-5の合成

4-(7-オクテニルオキシ)-安息香酸 (TP-5C) の合成

500mLの三口フラスコに、p-ヒドロキシ安息香酸33.2g、8-ブロモ-1-オクテン57.3g、炭酸カリウム41.5g及びN,N-ジメチルアセトアミド200mLを入れ、120℃で5時間攪拌した。冷却後、反応混合物を水200mLに注ぎ、500mLの酢酸エチルで抽出し、水100mLで2回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過を行った。溶媒を減圧濃縮後、メタノール100mLに溶解し、水酸化カリウム16.8gのメタノール溶液20mLを徐々に滴下し、2時間加熱還流した。冷却後、生じた結晶を減圧濾過し、水で洗浄した。乾燥後、TP-5Cを63.3g(85%)得た。

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ(4-(7-オクテニルオキシ)ベンゾイルオキシ)トリフェニレン (TP-5) の合成

100mLの三口フラスコに4.5gのTP-5Cと5mLの塩化チオニルを入れ、2時間加熱還流した。反応終了後、過剰の塩化チオニルを減圧下留去した。これに、0.7gのTP-Bと20mLのピリジンを添加し、室温で4時間攪拌した。減圧下、過剰のピリジンを留去後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製し、TP-5を2.73g(75%)得た。

#### TP-5の同定データ

IR (cm<sup>-1</sup>): 3080, 2940, 2860, 1740, 1605, 1580, 1510, 1470

1420, 1315, 1250, 1170, 1120, 1070, 1010, 900, 840, 760, 695

DSC及び偏光顕微鏡観察による相転移温度測定

結晶相-132℃-Dr 液晶相-143℃-N<sub>a</sub> 液晶相

-227℃-等方性液体

#### 【0119】TP-29の合成

4-(5-ビニルオキシベンチルオキシ)安息香酸 (TP-29C) の合成

500mLの三口フラスコに、p-ヒドロキシ安息香酸エチル33.2g、5-ブロモベンチルビニルエーテル

58.0g、炭酸カリウム41.5g及びN,N-ジメチルアセトアミド200mLを入れ、120℃で5時間攪はんした。冷却後、反応混合物を水200mLに注ぎ、500mLの酢酸エチルで抽出し、水100mLで2回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後ろ過を行った。溶媒を減圧濃縮後、メタノール100mLに溶解し、水酸化カリウム16.8gのメタノール溶液20mLを徐々に滴下し2時間加熱還流した。冷却後、生じた結晶を濾別し、結晶を水1Lに溶解した。濃塩酸25.7mLを加え、析出した結晶を減圧ろ過し、水で洗浄した。乾燥後、4-(5-ビニルオキシベンチルオキシ)安息香酸を64.3g (TP-29C) (90%)得た。

【0120】2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ(4-(5-ビニルオキシベンチルオキシ)ベンゾイルオキシ)トリフェニレン (TP-29) の合成

300mLの三口フラスコに、5.72gのTP-29C、トリエチルアミン6.7mL、1,2-ジメトキシエタン60mLを入れ、0℃でメタンスルホン酸クロリド2.75gをゆっくり滴下しそのまま2時間攪はんした。室温にもどし、4-ジメチルアミノピリジン0.3g、TP-B 0.65gを加え6時間攪はんした。反応混合物をろ過し、濾液を減圧濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製しTP-29を2.8g(82%)得た。

#### TP-29の同定データ

IR (cm<sup>-1</sup>): 2960, 2955, 2880, 1765, 1690, 1625, 1605, 1520, 1495, 1480, 1435

1420, 1375, 1360, 1290, 1260, 1220, 1195, 1140, 1110, 1080, 1050, 1030, 880, 810, 780, 740

#### 【0121】TP-55の合成

4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸 (TP-55C) の合成

500mLの三口フラスコに、p-ヒドロキシ安息香酸エチル33.2g、6-ブロモヘキサノール54.3g、炭酸カリウム41.5g及びN,N-ジメチルアセトアミド200mLを入れ、120℃で5時間攪はんした。冷却後、反応混合物を水200mLに注ぎ、500mLの酢酸エチルで抽出し、水100mLで2回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後ろ過を行った。溶媒を減圧濃縮後、メタノール100mLに溶解し、水酸化カリウム16.8gのメタノール溶液20mLを徐々に滴下し2時間加熱還流した。冷却後、生じた結晶を濾別し、結晶を水1Lに溶解した。濃塩酸25.7mLを加え、析出した結晶を減圧ろ過し、水で洗浄した。乾燥後、4-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)安息香酸を61.5g(86%)得た。300mLの三口フラスコに、4-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)安息香酸9.53g、N,N-ジメチルアニリン5.33g、ジオキサン100mLを入れ、60℃でアクリル酸クロリ

ド3.98gをゆっくり滴下し、6時間攪はんした。冷却後、氷水200mLに注ぎ、析出した結晶を吸引ろ過しヘキサンで洗浄、乾燥後、TP-55Cを9.4g(80%)得た。

【0122】2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ(4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)ベンゾイルオキシ)トリフェニレン(TP-55)の合成

300mLの三口フラスコに、5.67gのTP-55C、トリエチルアミン6.7mL、1,2-ジメトキシエタン60mLを入れ、0℃でメタンスルホン酸クロリド2.75gをゆっくり滴下しそのまま2時間攪はんした。室温にもどし、4-ジメチルアミノピリジン0.3g、TP-B0.65gを加え6時間攪はんした。反応混合物をろ過し、濾液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製しTP-55を3.2g(80%)得た。

【0123】TP-55の同定データ

IR (cm<sup>-1</sup>): 2950, 2870, 1740, 1730, 1610, 1605, 1585, 1520, 1480, 1430

1415, 1375, 1320, 1300, 1260, 1200, 1180, 1130, 1080, 1010, 990, 905, 850

820, 760, 700

DSC及び偏光顕微鏡観察による相転移温度測定

結晶相-112℃-N<sub>b</sub> 液晶相-180℃-等方性液体

【0124】TP-85の合成

TP-85はTP-5を出発原料として合成した。

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ(4-(7, 8-エポキシオクチルオキシ)ベンゾイルオキシ)トリフェニレン(TP-85)の合成

100mLの三口フラスコに3.67gのTP-5とm-クロロ過安息香酸6.33g及びトルエン30mLを入れ、60℃で2時間攪拌した。冷却後、析出したm-クロロ過安息香酸を除去し、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製し、TP-85を3.17g(82%)得た。

TP-85の同定データ

IR (cm<sup>-1</sup>): 3050, 2940, 2850, 1740, 1605, 1580, 1510, 1470, 1420, 1320

1250, 1170, 1120, 1070, 1010, 900, 840, 760, 695

DSC及び偏光顕微鏡観察による相転移温度測定

結晶相-114℃-N<sub>d</sub> 液晶相-220℃-等方性液体

【0125】実施例1(液晶性化合物の光・熱重合による配向固定効果の検証)

以下、本発明の液晶化合物を含む組成物による光学異方性材料の作成法とその光・熱重合による配向固定効果について説明する。顕微鏡用スライドガラス(MATSUNAMI(株)製S-7213、サイズ76mm×26mm)を基板とし、液晶化合物DLC-27を10wt%の濃度でメチルエチルケトンに溶解し、その液をスピ

ック液晶の薄膜を形成させた。これをメトラ社製FP-82 ホットステージ上で加熱し、偏光顕微鏡で相変化挙動を観察したところ、結晶相-カラムナー相を経て、147℃で暗視野になり、等方性液体相へと転移したことがわかった。次に、液晶化合物DLC-27を10wt%の濃度でメチルエチルケトンに溶解し、さらに光重合開始剤として1wt%のミヒラーケトン+ベンゾフェノン(重量比1:1)を加えた。その液をスピコーターにより1000rpmでガラス基板上に塗布し、先ほどと同様にメトラ社製FP-82ホットステージ上で加熱し、偏光顕微鏡で相変化挙動を観察したところ、約110℃でカラムナー相が安定したので、紫外線照射装置(ULTRA-VIOLET PRODUCTS社製UVSL-58(16W))を使用し、10分間光露光した。この状態では、顕微鏡視野内のカラムナー相の形態に変化は見られなかった。そこで、さらに昇温したところ、147℃でも全く暗視野にならず、結局200℃でも等方性液体相へと転移することはなかった。

【0126】すなわち、この事実は、円盤状化合物のDLC-27がカラムナー相という非常に秩序性の高い配向状態をとったまま、重合固定することができたことを示しており、円盤状化合物の配向を維持した薄膜状態の耐熱性向上に極めて有効な手段であることが判った。ポリエーテルサルフォンの100μm厚フィルム(住友ベークライト(株)製FS-1300、サイズ100mm×100mm)を基板とし、0.1μmのゼラチン下塗り層を設け、その上に配向膜としてポリアミク酸(日産化学(株)製SE-7210)を塗布し、180℃に焼成してポリイミド膜とした。このポリイミド膜をラビング機によりラビングして配向能を付与した。液晶組成物TP-38、TP-85、TP-85+EGDGE(重量比4:1)を10wt%の濃度で各々メチルエチルケトンに溶解し、その液をスピコーターにより1000rpmで塗布し、無配向のディスコティック液晶の薄膜を形成させた。これをフィルム状物A、B、Cとした。これらを各々所定の温度で配向させ、急冷した後、各々の光軸傾斜角度β及びΔn・dをエリブソメトリーで測定した。測定には島津制作所製エリブソメーター(AEP-100)を透過モードにしてレタデーションの角度依存性を求め、その値から最適な3軸方向屈折率と光軸の方向を計算によって求めた。

【0127】フィルム状物A

TP-38は偏光顕微鏡観察によると、約130~183℃でディスコティックネマティック相を形成する。そこで、表面温度190℃に加熱した金属ローラーにフィルム状物Aを支持体側から10秒間接触させ、その後、表面温度170℃に加熱した金属ローラーに支持体側から30秒間接触させる。さらに連続して、表面温度20℃に調整した金属ローラーに10秒間接触させることにより、本発明の光学異方性材料を得た。このシート

73

を偏光顕微鏡観察したところ、モノドメインのディスコティックネマティック相をとっていることが観察された。さらにエリブソメトリーの測定によって、光軸傾斜角度 $\beta$ は $35^\circ$ で $\Delta n \cdot d = 125 \text{ nm}$ であった。

#### 【0128】フィルム状物B

TP-55は偏光顕微鏡観察によると、約 $143^\circ\text{C}$ でディスコティックネマティック相を形成する。そこで、表面温度 $180^\circ\text{C}$ に加熱した金属ローラーにフィルム状物Aを支持体側から50秒間接触させ、その直後、表面温度 $20^\circ\text{C}$ に調整した金属ローラーに10秒間接触させることにより、本発明の光学異方性材料を得た。このシートを偏光顕微鏡観察したところ、モノドメインのディスコティックネマティック相をとっていることが観察された。さらにエリブソメトリーの測定によって、光軸傾斜角度 $\beta$ は $32^\circ$ で $\Delta n \cdot d = 135 \text{ nm}$ であった。

#### 【0129】フィルム状物C

TP-85は偏光顕微鏡観察によると、約 $171 \sim 211^\circ\text{C}$ でディスコティックネマティック相を形成する。そこで、表面温度 $180^\circ\text{C}$ に加熱した金属ローラーにフィルム状物Aを支持体側から50秒間接触させ、その直後、表面温度 $20^\circ\text{C}$ に調整した金属ローラーに10秒間接触させることにより、本発明の光学異方性材料を得た。このシートを偏光顕微鏡観察したところ、モノドメインのディスコティックネマティック相をとっていることが観察された。さらにエリブソメトリーの測定によって、光軸傾斜角度 $\beta$ は $70^\circ$ で $\Delta n \cdot d = 155 \text{ nm}$ であった。

#### 【0130】フィルム状物D

TP-85とEGDGEの液晶組成物は偏光顕微鏡観察によると、約 $109 \sim 158^\circ\text{C}$ でディスコティックネマティック相を形成する。そこで、表面温度 $115^\circ\text{C}$ に加熱した金属ローラーにフィルム状物Aを支持体側から30秒間接触させ、その直後、表面温度 $20^\circ\text{C}$ に調整した金属ローラーに10秒間接触させることにより、本発明の光学異方性材料を得た。このシートを偏光顕微鏡観察したところ、モノドメインのディスコティックネマティック相をとっていることが観察された。さらにエリブソメトリーの測定によって、光軸傾斜角度 $\beta$ は $44^\circ$ で $\Delta n \cdot d = 120 \text{ nm}$ であった。

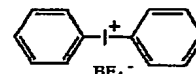
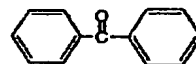
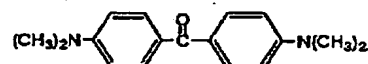
【0131】次に、液晶組成物TP-38、TP-55、TP-85、TP-85+EGDGE（重量比4：

74

1)の各々に光重合開始剤として1wt%のミヒラーケトン+ベンゾフェノン（重量比1：1）を加え、さらにTP-38、TP-55を除く2つの液晶組成物には1wt%のジフェニルイオドニウム・テトラフルオロボラートを加え、以後上記の方法と同様に10wt%の濃度で各々メチルエチルケトンに溶解し、その液をスピンコーターにより1000rpmで塗布し、無配向のディスコティック液晶の薄膜を形成させた。これをフィルム状物AP、BP、CP、DPとした。上記3種類の光重合開始剤の構造を下記に示す。

#### 【0132】

##### 【化38】



【0133】これらを各々上記の所定の配向温度まで加熱し、1分後、紫外線照射装置（ULTRA-VIOLET PRODUCTS社製UVSL-58（16W））を使用し、2分間光露光した後、冷却した。また上記の配向したフィルム状物Cをもう1枚同様の方法で調製し、さらに $160^\circ\text{C}$ で4時間加熱処理を行い、これをフィルム状物DPHとした。上記のフィルム状物AP、BP、DP、DPH各々の光軸傾斜角度 $\beta$ 及び $\Delta n \cdot d$ をエリブソメトリーで測定した後、全てのフィルム状物A、B、C、AP、BP、DP、DPHを $85^\circ\text{C}$ で1000時間放置し、再度、各々の光軸傾斜角度 $\beta$ 及び $\Delta n \cdot d$ をエリブソメトリーで測定した。下記の表1に、全てのフィルム状物の強制加熱前後の光軸傾斜角度 $\beta$ 、 $\Delta n \cdot d$ 及び強制加熱前のフィルム状物のメチルエチルケトンへの溶解性を示す。

#### 【0134】

##### 【表1】

表1

| フィルム状物 | 強制加熱前 |  | 強制加熱後   |
|--------|-------|--|---------|
|        | 溶解性   | 光学特性 ( $\beta^\circ$ , $\Delta n \cdot d \text{ nm}$ ) |         |
| A      | ○     | 35, 125  | 面状が悪化   |
| B      | ○     | 32, 135  | 面状が悪化   |
| C      | ○     | 70, 155  | 面状が悪化   |
| D      | ○     | 44, 120  | 結晶が析出   |
| AP     | ×     | 34, 122  | 35, 120 |
| BP     | ×     | 32, 136  | 33, 133 |
| CP     | ×     | 69, 148  | 69, 149 |
| DP     | ×     | 41, 125  | 43, 125 |
| DPH    | ×     | 43, 121  | 43, 121 |

【0135】フィルム状物Aは183℃以上で等方性液体に相転移したが、その光重合膜であるフィルム状物APは250℃に10分以上加熱しても、その光学的異方性を維持しており、液晶性すなわち熱による相転移を示さなくなった。また、上表から明かに指摘できること

は、第一に、本発明の液晶組成物モノマーは、配向後のその温度での光・熱重合過程ではその配向を維持したまま、重合できること、第二に、重合したフィルム状物は著しく熱的耐久性が向上していることである。

実施例3 (TN型液晶表示素子の視野角拡大を目的とした位相差膜としての性能評価)

TACの127 $\mu\text{m}$ 厚フィルム(富士タック、サイズ100mm×100mm)を基板とし、0.1 $\mu\text{m}$ のゼラチン下塗り層を設け、その上に配向膜として変性ポバールを塗布し、この膜をラビング機によりラビングして配向能を付与した。実施例1の表1に記載したフィルム状物CPを構成する液晶組成物を、10wt%のメチルエチルケトン溶液とし、これをスピンコーターにより1000rpmで塗布し、ディスコティック液晶の無配向層を形成させた。そこでフィルム状物Cと同様の方法すなわち、表面温度115℃に加熱した金属ローラーにそのフィルム状物を支持体側から30秒間接触させ、その状態で紫外線照射装置(ULTRA-VIOLET PRODUCTS社製UVSL-58(16W))を使用し、2分間光露光した後、冷却し、本発明の光学異方性材料を得た。このシートを偏光顕微鏡観察し、モノドメインの一軸配向、すなわちディスコティックネマティック相をとっていることを確認した。次に、液晶の異常光と常光の屈折率の差と液晶セルのギャップサイズの積が480nmで、ねじれ角が90度のTN型液晶セルに、上記のフィルム状物を装着し、液晶セルに対して0-5Vの30Hz矩形波におけるコントラストの角度依存性を大塚電子製LCD-5000によって測定した。コントラスト10の位置を視野角と定義し、上下左右の視野角を求めた。また、正面から見た時のコントラスト比を測定

した。ここで、上記フィルムを全く装着しないTN型液晶のみの測定値を併記した。結果を下記の表2に示す。尚、図4において矢印は位相差膜におけるラビング方向、また、液晶セルにおけるラビング方向を表している。

【0136】

【表2】

表2

| 位相差膜 | 視角特性   |        |
|------|--------|--------|
|      | 上-下    | 右-左    |
| 有り   | 75~79° | 82~85° |
| 無し   | 23~27° | 33~36° |

【0137】上表から明かなように、本発明の光学補償シートを設けたLCDにおいては、視野角特性の著しい改善が達成されている。

【0138】

【発明の効果】以上の実施例より、本発明の方法により得られた薄膜が熱的耐久性に優れ、モノドメイン性の優れた光学異方性シートを提供し、著しい視野角改善が可能な液晶表示素子用位相差膜を提供できることが明かである。

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶セルに光が垂直に入射した場合の光の偏光状態を示した図である。

【図2】液晶セルに光が斜めに入射した場合の光の偏光状態を示した図である。

【図3】光学異方性材料の液晶表示素子用位相差膜への使用例を示した図である。

【図4】実施例における視角特性を測定した時の偏光版の偏光軸、液晶セルのラビング方向、光学異方性シート配向膜のラビング方向の関係を示した図である。

【符号の説明】

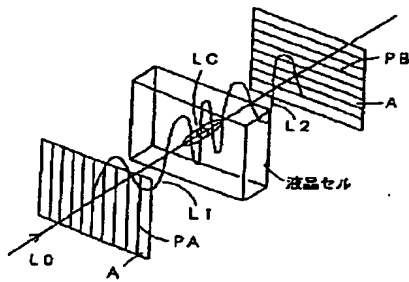
TNC: TN型液晶セル

A、B: 偏光板

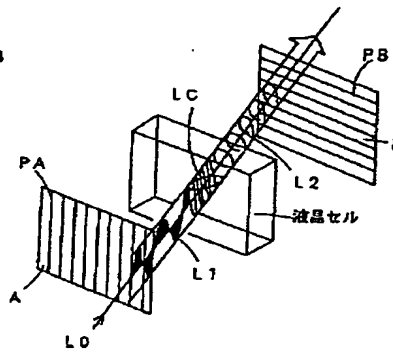
PA、PB：偏光軸  
 LO：自然光  
 L1、L5：直線偏光  
 L2：液晶セルを通った後の変調光  
 L3、L4：楕円偏光

LC：TN型液晶セルに十分に電圧を印加した時の液晶分子の配列状態  
 RF1、RF2：液晶表示素子用位相差膜  
 BL：バックライト

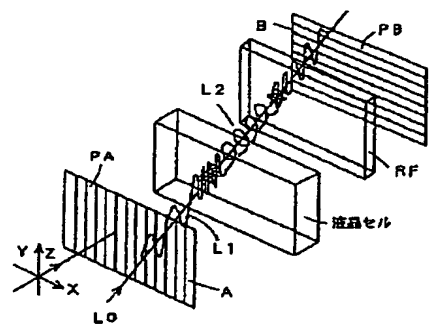
【図1】



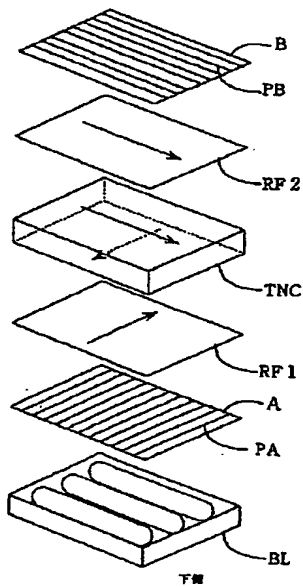
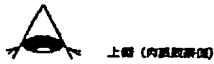
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 岡崎 正樹  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写  
 真フィルム株式会社内

(56)参考文献 特開 平2-304526 (JP, A)



特開 平2-111918 (J P, A)  
特開 平5-215921 (J P, A)  
特開 平2-208391 (J P, A)  
特開 平5-201142 (J P, A)  
特開 平4-113301 (J P, A)  
特開 平5-157913 (J P, A)  
特許2587398 (J P, B 2)  
特許2640083 (J P, B 2)  
特許2641086 (J P, B 2)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**